

SÉRIE A, N° 811

N° D'ORDRE : 837

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(MENTION : SCIENCES)

PAR

Félix GRYNBAUM

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Etude de la Récupération des Traces d'Or (Développement de la méthode de Chiddey).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE	<i>Président</i>
SOUCHAY	} <i>Examineurs</i>
FRÉON	

SOCIÉTÉ D'ÉDITION D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

5, Place de la Sorbonne — PARIS V^e

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : GRYNBAUM

Prénom : Félix

Date de la soutenance : 7 Juin 1958

Numéro d'ordre : Série A. 811, N° 837

1

GRYNBAUM (Félix). — Contribution à l'étude de la Récupération de Traces d'Or (développement de la méthode de Chiddey). — *Paris, Société d'Édition d'Enseignement Supérieur, 1960, 120 p., 2 fig.*

Th. Sc. Paris, 1960. Sér. A. 811, N° 837.

2

GRYNBAUM (Félix). — Contribution à l'étude de la Récupération de Traces d'Or (développement de la méthode de Chiddey). — *Paris, Société d'Édition d'Enseignement Supérieur, 1960, 120 p., 2 fig.*

Th. Sc. Paris, 1960. Sér. A. 811, N° 837.

3

GRYNBAUM (Félix). — Contribution à l'étude de la Récupération de Traces d'Or (développement de la méthode de Chiddey). — *Paris, Société d'Édition d'Enseignement Supérieur, 1960, 120 p., 2 fig.*

Th. Sc. Paris, 1960. Sér. A. 811, N° 837.

4

GRYNBAUM (Félix). — Contribution à l'étude de la Récupération de Traces d'Or (développement de la méthode de Chiddey). — *Paris, Société d'Édition d'Enseignement Supérieur, 1960, 120 p., 2 fig.*

Th. Sc. Paris, 1960. Sér. A. 811, N° 837.

SÉRIE A, N° 811

N° D'ORDRE : 837

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(MENTION : SCIENCES)

PAR

Félix GRYNBAUM

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Etude de la Récupération des Traces d'Or (Développement de la méthode de Chiddey).

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président*
SOUCHAY }
FRÉON } *Examineurs*

SOCIÉTÉ D'ÉDITION D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

5, Place de la Sorbonne — PARIS V^e

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

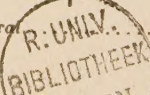
PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

JULIA G.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUGUÉ.	T	Statistiques mathématiques.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	GÉLOSO	T	Chimie (S. P. C. N.).
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théor. et appliquée.
BOURCART J.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CHADEFAUD	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
PREVOST	T	Chimie organique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DEVILLERS	T	Anat. et Histol. comparées.
WYART	T	Minéralogie.	EHRSMANN	T	Topologie algébrique.
TEISSIER	T	Zoologie.	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUGER P.	T	Physique quan. et relativité.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. G. P.).
MONNIER	T	Physiologie générale.	PISOT	T	Techniques mathém. de la physique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	ROCHE	T	Géologie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
CARTAN H.	T	Mathématiques (E.N.S.).	TERMIER	T	Paléont. stratigraphique.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	LENNUYER	T	Physique (M. G. P.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	RIZET	T	Génétique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	M ^{me} TONNELAT ..	T	Relativité.
DRACH P.	T	Zoologie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	SOUCHAY	T	Chimie générale.
EPHRUSSI	T	Génétique.	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.) (Orsay).	LEVY M.	T	Physique théorique des hautes énergies.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	M ^{me} HUREL-PY ..	T	Biologie végétale (P. C. B.).
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BRUN	T	Mécanique expér. des fluides.
MORAND M.	T	Enseignement de Physique.	LEDERER	T	Chimie biologique.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
DANJON	T	Astronomie.	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
PETIT	T	Biologie maritime.	COTTE	T	Physique (Orsay).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
GALLIEN	T	Embryologie.	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	MICHEL André	T	Chimie (S. P. C. N.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	OLMER	T	Energétique générale.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	ROUAULT	T	Physique générale.
THELLIER	T	Physique du Globe.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	BROSSEL	T	Physique atomique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	BUSER	T	Physiologie comparée.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	CAMUS	T	Physiol. vég. (3 ^e Cycle).
QUELET	T	Chimie organique.	CASTAING	T	Physique générale.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	PANNETIER	T	Chimie (S. P. C. N.).
JUNG	T	Pétrographie.	POSSOMPE	T	Zoologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	PULLMANN	T	Chimie théorique.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structurale.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	VILLE	T	Econométrie.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
PRUVOST M.	T	Géologie.	DODÉ	T	Chimie (S. P. C. N.) (Orsay)
AMIEL	T	Chimie générale.	FREYMANN	T	Physique générale.
HOCART	T	Minéralogie.	GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
MATHIEU J.-P.	T	Physique (Orsay).	ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
CHOQUET	T	Théor. des fonctions et Topologie.	ARNOULT	T	Electronique.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	CHAPELLE	T	Physique (M. P. C.) (Orsay).
GUINIER	T	Physique des solides.	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.	DENY	T	Mathématiques (M. G. P.).
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	GERMAIN	T	Méc. théor. des fluides.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	LUCAS G.	T	Géologique.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	ALLARD	T	Chimie physique.
MALAVARD	T	Aviation.	BERTHELOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
BRELOT	T	Calcul différentiel.	BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'atmosphère.
NORMANT	T	Synthèse organique.	M ^{me} ALBE-FESSARD ..	T	Psychophysiol.
BENARD	T	Chimie minérale.	FRIEDEL	T	Physique des solides.
BUYAT	T	Botanique (E. N. S.).	M. JULIA	T	Etude des molécules organiques complexes.
			LENDER	T	Biol. animale (S. P. C. N.) (Orsay).

Secrétaire Général

C. MONIER.



A MON PERE,

Monsieur Simon GRYNBAUM

En témoignage de profonde et respectueuse gratitude pour l'appui moral reçu.

A MA MERE

A MA FEMME

A MES DEUX FILLES

PRÉFACE

Les travaux ici exposés furent effectués dans les Laboratoires de « ISRAEL MINING AND INDUSTRIES » (Haifa - ISRAEL) avec la permission de les soumettre à M. Pierre SOUCHAY, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.

Je remercie la Maison, spécialement le Dr A. BANIEL, directeur chimiste en chef, et surtout le Dr Ruth BLUMBERG, chef de Section, sous la Direction desquels ces travaux furent réalisés en étroit contact.

Toute mon affectueuse reconnaissance va à tous ceux qui, au laboratoire m'ont apporté leur appui, soit dans la poursuite de mon travail, soit moralement.

J'adresse ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur LAFFITTE, Professeur à la Sorbonne, qui a bien voulu présider cette thèse, et à Monsieur le Professeur SOUCHAY qui m'a conseillé à plusieurs reprises, aussi bien de loin qu'à Paris.

INTRODUCTION

Quand il s'agit d'analyser des solutions contenant des traces d'or par récupération quantitative de celles-ci, la plupart des méthodes analytiques (colorimétriques, instrumentales, etc...) ayant une grande sensibilité ne peuvent pas être employées car elles ne satisfont pas la condition imposée ; de plus, elles ne sont pas toujours facilement applicables sur des solutions naturelles ou industrielles et mènent à des résultats souvent douteux à cause de nombreuses interférences.

Les méthodes gravimétriques ou de réduction existantes ne permettent pas, d'un point de vue technique et parfois à cause d'une sensibilité trop limitée de récupérer des traces ; en outre, les précipités divisés pourraient être invisibles ; enfin, des volumes élevés (dizaines de litres ou plus) ne sont pas toujours disponibles ou ne sont pas compatibles avec la méthode ou l'échelle de laboratoire.

La recherche de métaux précieux dans les ressources naturelles d'Israël (minerais divers, eaux de la Mer Morte, solutions de lessivage, etc...) a révélé que nous étions en présence de matériaux très pauvres en or et nécessité le développement d'une méthode analytique qui pourrait également permettre la récupération des traces.

De notre point de vue, l'obtention du métal à l'état métallique est la preuve la plus convaincante de son existence et des possibilités de récupération.

Les méthodes d'essayages appliquées aux solutions cyanurées et employant la coupellation permettent d'obtenir le métal sous la forme d'un bouton métallique, visible au microscope, mais ne résolvent que partiellement le problème ; en effet, sauf quelques exceptions, elles n'ont pas été étudiées pour récupérer des traces ou pour des solutions très pauvres et sont souvent employées comme méthodes de routine dans les usines de cyanuration, où seules sont retenues les solutions suffisamment riches, les autres étant rejetées sans approfondir l'analyse.

En étudiant et développant la méthode de CHIDDEY, nous démontrons sa grande sensibilité, nous éliminons plusieurs difficultés qui en compliquaient l'emploi, nous prouvons enfin qu'avec différentes modifications, elle peut être employée d'une manière plus générale sur des milieux différents de celui pour lequel elle a été uniquement créée.

La séparation des métaux entre eux (Au-Ag) est également traitée pour des boutons minuscules. Notre méthode n'est pas un procédé industriel, mais comme elle utilise également le précipitant presque universel pour les solutions cyanurées, le zinc, notre étude peut fournir des renseignements utiles aux laboratoires spécialisés des usines de cyanuration.

Cet exposé n'a pas l'intention de traiter ici de la recherche des métaux précieux en Israël, mais d'utiliser des sources naturelles du pays comme moyens de travail et milieux d'application.

Nous avons employé la cyanuration comme moyen d'extraction selon les techniques existantes et certains de nos travaux fournissent quelques indications supplémentaires à ce procédé déjà très approfondi.

Les travaux sont exposés comme suit :

- I. — Résumé des études déjà entreprises sur la question.
- II. — Etude systématique de la sensibilité de la méthode ; Principes et élaboration de nouveaux procédés.
- III. — Applications et cyanuration.
- IV. — Evaluation et conclusions - Comparaisons - Considérations théoriques générales.
- V. — Bibliographie.
- VI. — Appendice (a) - Technique des méthodes de récupération.

(a) Le titre VI est uniquement technique et préparé pour l'opérateur, le lecteur pouvant passer outre.

PREMIÈRE PARTIE

RÉSUMÉ DES ÉTUDES

DÉJÀ ENTREPRISES SUR LA QUESTION

Nous avons déjà mentionné, dans notre introduction, les problèmes que pose la récupération des traces présentes dans les solutions ; il nous faudra donc écarter plusieurs méthodes sensibles de détection ou de précipitation (méthodes gravimétriques, volumétriques, instrumentales, etc...) ; les méthodes électrolytiques (30) (13) (76), malgré la méthode de C. CRICHTON (30) (a) qui combine l'électrolyse avec l'essayage, présentent des inconvénients communs aux procédés électrolytiques (appareillage, mise au point des solutions, nombre limité d'expériences en fonction du temps...) et ne peuvent pas toujours être généralisées.

Certaines méthodes et brevets industriels furent développés pour récupérer des traces spécialement pour des eaux naturelles, mais leur exactitude et leur mode d'emploi laissent souvent à désirer et elles ne sont pas toujours applicables au laboratoire. Ces méthodes et brevets se basent généralement sur l'emploi de métaux (Zn, Al, Mg, alliages et amalgames divers), de résines et de charbon activé ; ce dernier, généralement employé dans l'industrie (cyanuration), peut être utilisé comme réactif analytique mais de préférence pour des solutions acides, il permet également de récupérer des traces. Ce réactif peut présenter certaines difficultés techniques, spécialement pour des eaux naturelles. Nous mentionnerons ces méthodes dans les chapitres correspondants — application sur eaux de mer (Partie III, chap. I) — cyanuration (Partie III, chap. 3).

Il existe plusieurs méthodes pour récupérer les métaux précieux des solutions cyanurées (3) (4) (5) (6) (7) (8), mais elles sont presque toutes employées comme méthodes de contrôle dans les usines de cyanuration et non pour analyser ou récupérer de petites quantités ou des traces.

Ces méthodes sont presque toutes combinées avec des procédés

Les Nos () reportent à la liste bibliographique, à la fin de cette étude.

Les lettres () reportent aux notes de bas de page.

Cette norme est suivie tout au long de l'exposé.

(a) La méthode de CRICHTON emploie une cathode de plomb qui est ensuite couplée après l'électrolyse.

d'essayage coupellation) mais celle de CHIDDEY présente des différences techniques qui, à première vue, sembleraient avantageuses ; en effet, elle permet d'obtenir un précipité différent, c'est-à-dire une éponge de plomb compacte où se trouvent collectés les métaux précieux. La coupellation se charge d'éliminer le plomb et permet d'obtenir un bouton métallique pur ou alliage de métaux sur la coupelle.

Le « CHEMISCHES ZENTRALBLATT » et le « CHEMICAL ABSTRACTS » présentent respectivement à partir de 1897 et de 1907 des travaux sur les modifications apportées par certains auteurs à la méthode, sans toutefois mentionner les travaux originaux. Les publications et livres divers font de même.

Ne prétendant pas faire une recherche historique, nous considérons que notre recherche bibliographique à partir de 1897 nous permet de couvrir les principales études faites sur cette méthode et de juger l'originalité et la contribution de la nôtre.

La méthode classique de CHIDDEY comme on l'utilise communément peut se résumer ainsi : elle est uniquement employée sur des solutions cyanurées obtenues sur des minerais aurifères par lessivage. Un volume déterminé variant de 100 à 700 cc (a) est traité avec une solution d'acétate de plomb et des tournures de zinc pressées en boule ; le plomb réduit se dépose sur le zinc formant une masse poreuse comme une éponge ; l'opération se fait à chaud ; ensuite, après un délai fixé, on introduit de l'acide ClH qui dissout le zinc et laisse une éponge de plomb renfermant les métaux, insolubles dans l'acide. Par décantation, on sépare l'éponge, celle-ci est comprimée au maximum avec les doigts et on couple la boule finale pour obtenir un bouton métallique caractéristique de métaux précieux (3) (5).

Parmi les principales modifications, mentionnons l'emploi de zinc en poudre sous la forme d'une émulsion ou suspension préparée suivant des indications précises (3) (5) (6).

La plupart des auteurs filtrent les éponges libres de zinc sur un papier filtre, incinèrent ensuite celui-ci et scorifient avant de coupler — ceci serait fait pour éviter certaines pertes et principalement quand les éponges obtenues sont fragiles (4) (5) (6).

Plusieurs opérateurs enveloppent les éponges dans des feuilles de plomb avant de coupler, cette opération, avec quelques différences selon les auteurs, exige certains soins et précautions afin d'éviter des pertes par projection, dues à la dilatation de l'air retenu (4) (5) (29) (39) (44).

L. W. BAHNEY (39) emploie une baguette de zinc spécialement préparée et de dimensions données ; l'éponge se formerait autour de cette baguette qui est enlevée par torsion avec la main. Si l'éponge se brise, l'auteur recommande de préparer un entonnoir de plomb, également selon une technique spéciale ; l'éponge est filtrée dans cet entonnoir qui sert ensuite pour l'envelopper et coupler le tout.

J. W. DIXON (58) utilise du nitrate de plomb et du zinc ; la solution et

(a) Plusieurs auteurs emploient une unité spéciale, la tonne d'essayage (assay ton) ; elle revient à 29,166 g de solution aux U. S. A. et à 32,666 g en France et Angleterre. Pour l'origine et l'explication voir (3) (4) (5) (6).

le précipité de plomb sont versés ensuite selon une technique spéciale sur une cuvette de plomb qui finalement servira pour envelopper le précipité. L'auteur préfère le fondre avec un fondant approprié au lieu de scorifier.

A. WOGRINZ (70) dissout l'éponge de plomb déjà libérée du zinc avec de l'acide nitrique et pèse l'or résiduel.

On préfère parfois d'autres métaux au zinc, principalement l'aluminium. HOLT (29) emploie une feuille d'aluminium de spécifications précises (surface, épaisseur, etc...); l'éponge se forme sur la feuille qui est ensuite retirée mécaniquement, puis on enveloppe la masse de plomb dans une feuille du même métal et on couple le tout (plusieurs détails techniques doivent être pris en considération).

BARTON (17) préfère envelopper les éponges de plomb dans des feuilles d'aluminium avant de scorifier ou couppeller. M. B. SCOTT (80) emploie des plaques d'aluminium au lieu du zinc et procède selon la technique classique de CHIDDEY.

On utilise assez souvent le magnésium dans la méthode de CHIDDEY, en suivant à peu près les modifications présentées plus haut; mais il est généralement utilisé directement ou en combinaison avec un procédé d'amalgamation (a) (b). L'emploi de ce métal est généralement industriel.

Il existe certaines modifications dans l'appareillage, pour faciliter soit la prise d'échantillons, soit la manipulation de l'éponge (44) (58). Les quantités de réactifs, la concentration de leurs solutions, leur pureté, etc..., varient selon les différents auteurs (mais dépassent rarement 3 g pour le zinc), sans que ces derniers, en donnent de raison précise.

Parmi certains facteurs d'ordre chimique, les auteurs conseillent de ne jamais faire bouillir l'ensemble en présence d'acide et d'éviter un contact trop prolongé entre la solution originale et les éponges, ces dernières peuvent, en effet, se briser facilement. Une décantation, avant de poursuivre avec la dissolution du zinc est recommandée (5) (41).

Parmi les interférences, citons la présence de ferro-cyanures; une solubilité partielle de l'or et la formation de divers composés de fer qui peuvent précipiter dans le milieu alcalin, rendent la récupération incomplète et provoquent des difficultés techniques (70) (25) (c) (d) (e). En général, cette interférence est éliminée chimiquement avant d'appliquer la méthode. La présence de ferrocyanures est commune dans les bains électrolytiques.

Le zinc ne précipite pas l'or en présence de chromates: ceux-ci doivent être éliminés avant avec un sel de plomb (NO_3)₂ Pb pour appliquer ensuite la méthode de CHIDDEY (f).

La présence de boues peut-être éliminée avec de la chaux et par filtration avant de commencer l'analyse (5).

La présence de cuivre est une interférence technique, car ce métal

(a) A. WOGRINZ, Deut. Goldschmeide Ztg. 43 169-170 (1940). C. A. 36-6939⁸.

(b) W. E. CALDWELL, C. E. SMITH, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10 318-19 (1938).

(c) E. BENTELL, Monatsh 31 887-90 C. A. 5-434⁸.

(d) E. BENTELL, Z. Anorg Chem. 78 155-8.

(e) E. BENTELL, Z. Anorg Chem. 78 141-51.

(f) H. D. BELL, J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa 36 385-92 (1936).

étant également réduit, peut briser l'éponge : dans ce cas, les filtrations et scorifications sont recommandées (4).

En général, tous les auteurs sont d'avis que cette méthode peut servir pour des solutions pauvres en or — mais en donnant au mot « pauvre » un sens industriel. D'autres méthodes spéciales pour solutions cyanurées sont souvent préférées : évaporation avec de la litharge (4) (5) (6), évaporation sur écuvette de plomb (6), ion cuivreux (4) (5) (6) (71) (20) (22) (28) (33) (42) (68), action directe de métaux et de divers alliages ; toutes ces méthodes diffèrent notablement de celle de CHIDDEY, remarquons qu'elles sont généralement employées pour des solutions riches.

N'ayant pas approfondi les opérations de coupellation et scorification — car actuellement ces procédés ne posent presque plus de problèmes insolubles — nous ne citerons pas ici la bibliographie correspondante, cependant les références mentionnées plus haut peuvent illustrer également ce point.

La séparation des boutons-alliage est aussi un procédé largement étudié ; des difficultés techniques et chimiques apparurent au fur et à mesure de nos travaux et nous obligèrent d'étudier cette opération. Nous en résumons les données existantes dans la Partie II, chapitre 5. section 3.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DE LA SENSIBILITÉ DE LA MÉTHODE PRINCIPES ET ÉLABORATION DE NOUVEAUX PROCÉDÉS

INTRODUCTION

Nos travaux se limitent à résoudre différents problèmes correspondant à la méthode, quand elle peut être appliquée, soit pour récupérer des traces, ou soit pour analyser des solutions naturelles ou industrielles. Plusieurs aspects ne peuvent pas toujours être concrètement séparés, car ils sont très souvent liés et des changements techniques doivent être effectués selon la quantité d'or présent : ceci nous oblige à présenter nos expériences d'une manière systématique et parfois chronologique, et de donner au long de notre exposé des conclusions partielles.

La séparation de l'or et de l'argent avec leurs alliages, qui fait partie des procédés — puisque ceux-ci permettent de récupérer également l'argent —, tout en étant un problème résolu par les travaux antérieurs, a quand même posé d'autres problèmes purement techniques. Par exemple lorsqu'il s'agit de séparer des boutons-alliage qui pourraient contenir uniquement quelques γ d'or et que l'on veut observer cet or. Ce problème est traité dans un chapitre indépendant et nous passerons outre le développement de nos techniques de séparation dans les chapitres suivants.

CHAPITRE I

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Section 1. — Expériences diverses n'appliquant pas la méthode de Chiddey et utilisant du zinc

Nos premières expériences furent effectuées sur des solutions cyanurées, obtenues par lessivage sur un minerai. En supposant que l'extraction ait été complète, les solutions obtenues pouvaient contenir entre 2 et 4 p.p.m., résultat estimé par des déterminations avec la dithizone ou par amalgamation sur un minerai israélien. Nos premiers essais consistaient à précipiter l'or contenu dans ces solutions en employant dans certains cas des morceaux de zinc de dimensions diverses, dans d'autres cas du zinc en poudre, avec ou sans désoxygénation (cette dernière condition est essentielle pour obtenir une complète précipitation de l'or). Parfois, nous avons ajouté une quantité connue d'ions auriques (environ 200 γ). Après un certain temps de contact, sans ou avec agitation, le zinc a été séparé de la solution, dissous dans de l'acide ClH et le tout a été filtré.

Le « soi-disant » résidu, supposé être de l'or fut incinéré avec le papier filtre, les cendres fondues avec du borax en employant diverses techniques, afin de concentrer l'or en un bouton mesurable au microscope (a). Des échantillons de ces mêmes solutions furent également analysés au polarographe.

Résultats et conclusions de ces expériences.

Cette méthode est complètement déficiente pour la recherche des traces d'or ; presque aucun résidu n'a pu être observé ; les filtrations furent pratiquement faites dans l'inconnu. Les résultats polarographiques indiquèrent que nous étions en présence de solutions très pauvres (souvent moins d'une gamma par litre), ce qui rendait cette technique inapplicable ici, puisque les quantités intentionnellement ajoutées ne furent récupérées que partiellement ou pas du tout. La désoxygénation et l'emploi du zinc en poudre n'ont pas présenté d'améliorations notables et les techniques de fusion des cendres semblent également déficientes dans ce cas. Ces techniques de précipitation qui ressemblent aux procédés industriels, pourraient être utili-

(a) Nous traitons les techniques de fusion dans un chapitre ultérieur.

sées pour des solutions assez riches, permettant d'obtenir un résidu observable d'or après la dissolution du zinc.

*
**

Section 2. — Réactifs et matériel utilisés au cours de toutes nos expériences

A) Réactifs employés.

— Une solution de 0,0663 % de CNK et 0,025 % de CaO dans de l'eau distillée ; (ces concentrations ont été choisies car on emploie généralement les mêmes pour les lessivages ; 0,0663 % de CNK est une quantité équivalente à 0,05 % de CNNa qui est plus communément mentionné et employé dans l'industrie.).

— Une solution de NO_3Ag contenant 1000 γ Ag/cc.

— Une solution de tribromure d'or dans ClH : N/10 contenant 100 γ Au^{+++} /cc.

— Une solution plus ou moins saturée, d'acétate de plomb pur ; elle revient environ à 445 g/l ou 28 % poids/poids à 20°C.

— Du Zn métallique analytique, si possible sans traces de métaux précieux (il est fréquent de trouver des traces d'argent).

— ClH concentré (libre d'oxydants).

— Borax, baguettes de magnésie.

B) Matériel utilisé :

- Bêchers de volumes divers ;
- baguettes de verre bien lisses à l'extrémité aplatie ;
- coupelles, têtes de scorification ;
- un four de coupellation à gaz, avec cheminée et manomètre calibré en températures en fonction de la pression de gaz ;
- four électrique à thermostat, atteignant 1.000°C pour cuisson ;
- accessoires du four :
 - pincés spéciales pour coupler,
 - pincés spéciales pour têtes de scorification,
 - marteaux, enclumes ;
- un microscope (avec échelle) ;
- balance analytique, microbalance.

*
**

Section 3. — Premiers essais avec la méthode de Chiddey, selon des techniques classiques

Sous-Section 1 : Emploi de tournures et de morceaux de zinc

On a essayé la méthode de CHIDDEY selon la modification de JOHN-SON et mentionnée dans le livre de SMITH (3). Cette méthode résoudrait

du moins les problèmes techniques mentionnés dans la section 1, car, par cette méthode, on obtient directement un bouton de métal précieux sur une coupelle.

TECHNIQUE UTILISEE : Un volume d'environ 600 cc de solution cyanurée est traitée dès ébullition avec 25 cc d'une solution saturée d'acétate de Pb ; on ajoute ensuite 3 g de tournure de Zn pressée sous forme de boule ; le Zn se recouvre de Pb réduit, le tout prenant l'aspect d'une éponge ; on laisse bouillir l'ensemble environ une demi-heure, puis, en maintenant sans bouillir près du point d'ébullition, on ajoute environ 25 cc de ClH concentré. On maintient généralement chaud le tout jusqu'à l'achèvement de la dissolution du Zn ; on comprime ensuite légèrement l'éponge au moyen d'une baguette dont l'une des extrémités est aplatie ; on décante la solution et on comprime au maximum l'éponge pour lui donner la forme d'une boule compacte qui est mise à sécher et finalement coupellée laissant un bouton de métaux précieux sur la coupelle.

EXPERIENCES : Six expériences faites simultanément, que nous énumérerons de un à six, toutes effectuées avec 500 cc de solution cyanurée pure. Les N^{os} de 1 à 3 ont reçu respectivement 200, 400, 600 γ d'or provenant de la solution standard et les N^{os} de 4 à 6 respectivement 200, 400, 600 γ d'or et 1.000, 2.000, 3.000 γ d'argent, ce qui donne pour ces trois dernières un rapport Au/Ag = 1/5.

Observations faites au cours de ces expériences.

N'ayant pas trouvé dans les ouvrages antérieurs une description complète des observations qui correspondent à la formation des éponges, nous pensons qu'il est utile de le faire ici, tout d'abord à titre d'illustration, ensuite pour faciliter la compréhension de certains problèmes lorsque cette méthode est appliquée sur des solutions naturelles ou industrielles.

A l'avenir, nous mentionnerons seulement les différences apparues.

Dès que la solution commence à bouillir, une suspension d'un précipité blanc s'accroît en raison de la présence du CaO ; ce précipité augmente lorsqu'on introduit l'acétate de plomb à cause de précipitations locales de Cl₂Pb ou par hydrolyse de l'acétate, mais s'affaiblit par dispersion ou par dissolution des sels de plomb dans des solutions alcalines. Quand on ajoute le zinc sous forme de boule, la réduction du plomb est presque instantanée et ce dernier se dépose sur cette boule qui agit comme centre de précipitation. Une masse poreuse ayant franchement l'aspect d'une éponge apparaît alors lentement, et qui tend généralement à se déposer à flotter ou à se déplacer au sein de la solution. Le tout dépend d'une ébullition turbulente, de la forme acquise par l'éponge (ce qui n'est pas un facteur contrôlable), et du poids spécifique de la solution. L'éponge absorbe également une grande partie de la dispersion blanche et éclaircit ainsi la solution. L'acide ClH, ensuite ajouté, rend la solution complètement limpide ; on peut ainsi observer et examiner facilement l'ensemble. Il arrive parfois que certains fragments spongieux se soient séparés de la masse principale ; dans ce cas, il est facile de les réunir à l'aide de la baguette. Pendant la

dissolution du Zn, on constate le ramollissement de l'éponge qui acquiert de plus en plus de plasticité, et qui commence à flotter tant que le tout est maintenu chaud (sans bouillir), à moins que l'on ne l'ait comprimée accidentellement. La décantation peut s'effectuer facilement et la compression avec les doigts est une opération aisée, étant données ses propriétés plastiques. On obtient une boule compacte qui présente, dès qu'elle est sèche, certaines taches jaunes dues à la formation de litharge. Pendant la coupellation, la boule fond presque immédiatement, présentant une « transpiration » caractéristique de gouttes de Pb qui coulent pour aller se déposer au fond de la coupelle ; peu après, tout le plomb s'aplatit complètement en une masse fondue, recouverte d'une couche de litharge à l'état de fusion ; ensuite, le processus de coupellation se déroule normalement.

Résultats de nos expériences et conclusions.

On peut observer sur les 6 coupelles, 6 boutons métalliques dont 3 boutons d'or caractéristiques et 3 complètement argentés. Étudiés au microscope, ils présentent une forme sphérique irrégulière. Les boutons d'or sont fondus afin d'améliorer leur forme. Les boutons argentés subissent un procédé chimique de séparation de l'argent et les résidus d'or sont également fondus. (La séparation de l'argent a été faite avec de l'acide nitrique, Chapitre V, section 3).

TABEAU I

Essais préliminaires selon méthode classique (Tournures de Zn)

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES {

 Solution employée : 500-600 cc de CNK 0,0663 % et 0,025 % CaO ;

 Coupelle employée : 10-12 g. chacune ;

 Poids du Zn : 3 g. ; (CH₃COO)₂ Pb : 25 cc solution saturée ;

 C1H : 25-30 cc solution concentrée.

N°	QUANTITÉS INTRODUITES		OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES (sur la coupelle)	ESTIMATION par lecture au Microscope	REMARQUES
	Au gammas	Ag gammas		Au gammas	
1	200	—	Bouton d'or caractéristique et de forme ellipsoïde	140	—
2	400	—	» »	~ 200	Fusion avec borax irrégulière
3	600	—	» »	~ 280	» »
4	200	1000	Bouton argenté caractéristique, ellipsoïde	APRÈS séparation de l'Ag avec NO ₃ H : 140	Fusion imparfaite
5	400	2000	» »	APRÈS séparation de l'Ag avec NO ₃ H : 167	» »
6	600	3000	» »	APRÈS séparation de l'Ag avec NO ₃ H : 94	» » Dispersion du métal dans le borax

Note : D'autres expériences en double, non-tabulées, donnèrent des résultats similaires.

Le tableau I présente les résultats obtenus ; du point de vue technique, nous avons partiellement remédié aux difficultés mentionnées dans la Section 1, mais la récupération laisse à désirer.

La fusion de boutons mérite également d'être étudiée. Les tournures et morceaux de zinc ne pourraient pas récupérer pendant le temps de contact (une demi-heure) la totalité des métaux précieux introduits et les quantités d'or non-réduit restant en solution représentent une erreur plus significative que celle que l'on commet lorsqu'on emploie cette même méthode pour les solutions plus riches — utilisation normale de cette méthode.

Ainsi employée, la méthode aurait une valeur qualitative ; en effet, elle permettrait quand même de détecter des quantités inférieures à celles que les auteurs mentionnent normalement.

Sous-Section 2 : Premiers essais avec de la poudre de Zn

Dans le but d'améliorer la récupération et en supposant qu'une des raisons de l'échec partiel des résultats du tableau I soit une surface de contact trop restreinte des tournures de zinc, nous avons décidé d'employer un poids équivalent de zinc en poudre qui serait versé directement, *sans préparer d'émulsions spéciales*. Les expériences N° 3 et N° 6 du tableau I ont été répétées, c'est-à-dire 600 γ d'or pour chaque expérience + 3.000 γ d'Ag pour l'expérience N° 6.

Observations.

Dès que la poudre est ajoutée, chaque grain fonctionne comme un centre, formant de petites éponges individuelles qui lentement se rassemblent pour créer une masse plus grande. La suspension noire obtenue à cause de la dispersion du zinc disparaît ainsi peu à peu et l'éponge a une apparence beaucoup plus poreuse que celle que l'on obtient avec des morceaux ou tournures de zinc. La dissolution du zinc avec l'acide est également plus rapide et plus active et l'éponge reste plus plastique et plus facile à comprimer. Les deux boutons obtenus, l'un doré et l'autre argenté, étaient bien caractéristiques.

Résultats.

Par mesure microscopique sur la coupelle, le bouton N° 3 *bis* fut estimé à 532,8 gammas ; séparé de la coupelle et mesuré à nouveau sur un porte-objet, il fut estimé à 599 gammas. Cette différence est due au fait que les boutons obtenus après coupellation ne sont jamais des sphères parfaites, mais des ellipsoïdes reposant sur l'extrémité de leur grand axe, et ne permettant à l'opérateur d'examiner que leur petit axe. C'est pourquoi les mesures microscopiques faites sur des boutons collés sur les coupelles sont généralement inférieures à leur valeur réelle. Il faut citer aussi l'influence secondaire des effets optiques dus à la concavité de la coupelle. Le bouton décollé et placé sur le porte-objet prend la position

d'équilibre la plus stable, c'est-à-dire sur son grand axe et offre la possibilité de lire plusieurs diamètres.

Le bouton argenté 6 *bis* pèse 3.558 γ c'est-à-dire un poids égal à la somme des quantités de métaux précieux employés (a).

Discussion.

A ce stade, nous pouvions supposer que la poudre de zinc est plus efficace que le zinc sous une autre forme ; en effet, la poudre étant plus homogène présente une surface qui peut être considérée comme constante à poids égal. La technique semble également plus rapide et plus commode.

(a) On procéda à la séparation de l'argent, l'or résiduel fut obtenu après recuisson, en deux morceaux métalliques ; un essai de fusion, dans le but d'obtenir un bouton sphérique échoua à cause de manque d'une technique appropriée.

CHAPITRE II

ÉTUDE GÉNÉRALE DE LA SENSIBILITÉ

Section 1. — Répétition des expériences préliminaires

Les expériences préliminaires résumées dans le tableau I furent répétées avec la même technique mais en employant du zinc en poudre et en pesant les boutons obtenus et en vérifiant leur pureté par analyse polarographique. L'or résiduel obtenu après séparation de l'argent fut recuit entre 600 et 900°C et pesé, ce qui élimine, dans certains cas difficiles, le besoin de le refondre pour une lecture microscopique. Un autre problème important qui a rapport à la pesée est le nettoyage des boutons pour séparer les particules de coupelle adhérentes ; cette opération devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que le bouton obtenu est plus petit. Les procédés de nettoyage employés sont généralement mécaniques : frictions, brossage, aplatissage avec pinces spéciales, etc...

Résultats.

Le Tableau II résume les opérations et présente les principaux résultats avec des expériences en double. Du point de vue technique, en ce qui concerne la récupération, les résultats sont très satisfaisants. Les mesures microscopiques des expériences 10, 11, 12, ne permettent naturellement pas d'évaluer l'or, puisque ce sont des boutons-alliage, mais l'augmentation successive des mesures est parfaitement logique, et prouverait, avant de procéder à la séparation, que la récupération a suivi la même tendance.

Conclusion.

Ce groupe d'expériences nous permet de choisir définitivement la poudre de zinc pour l'étude de la récupération de traces ; de plus, l'observation microscopique, la pesée (avant et après séparation des boutons-alliage), et la détermination polarographique donnent tous les moyens de confirmer nos résultats sans devoir recourir à d'autres méthodes. Remarquons que l'analyse polarographique est faite dans des conditions idéales (boutons pratiquement purs), ce qui ne met pas en doute les résultats.

TABLEAU II
Expériences préliminaires avec poudre de Zn

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES } 500-600 cc solution cyanurée alcaline :
Boutons-alliages séparés avec Hg et NO₃H 1/1 ;
Au résiduel recuit.

N°	QUANTITÉS INTRODUITES		ESTIMATION AU MICROSCOPE	POIDS (Microbalance)	ANALYSE Polarographie	REMARQUES
	Au gammas	Ag gammas	Au gammas	γ	Au gammas	
1	200	—	180-200 (a)	238	198	Boutons difficilement nettoyables
2	475	—	400-600 (a)	470	500	—
3	600	—	~ 600	615	608	—
4	600	—	~ 600	615	609	—
5	600	—	580-630 (a)	620	634	—
6	600	—	580-630 (a)	615	624	—
7	600	—	~ 600	605	—	pas donné à l'analyse polarographique
8	600	—	580-630 (a)	615	—	» »
9	600	—	580-630 (a)	615	584	Analyse polarographique irrégulière
10	200	1000	— (b) Diamètre : 18 divisions	206	216	—
11	400	2000	Diamètre : 21 divisions — (b)	415	405	Après recuisson, deux morceaux d'or obtenus et pesés ensemble
12	600	3000	— (b) Diamètre : 28 divisions	598	—	Non présenté à l'analyse polarographique

(a) Différents diamètres lus ; valeurs limites indiquées dans les tables. Certains boutons furent refondus pour améliorer la lecture microscopique.

(b) Les mesures microscopiques des boutons-alliage ne permettent pas de calculer la quantité d'or, mais, remarquons que les diamètres augmentent du N° 10 au N° 12, ce qui était attendu.

Section 2. — Récupération de quantités inférieures à 200 gammas. Etude de l'influence de l'argent sur la récupération et sur les déterminations polarographiques.

La technique employée est identique à celle des expériences antérieures. On a ajouté une solution de nitrate d'argent en quantité connue avant de procéder à l'application de la méthode.

Résultats et discussion.

Les tableaux III et III bis présentent les résultats (le tableau III est réservé aux boutons d'or pur ; le tableau III bis aux boutons-alliage). Dans le tableau III on peut juger que les expériences de 1 à 15 ont donné des résultats satisfaisants.

TABLEAU III
Étude de la sensibilité (Quantités inférieures à 200 gammas)
DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES : 500-600 cc Solution cyanurée alcaline

N°	Au introduit gammas	Estimation Microscope Au gammas	Poids Au gammas	Polarographie Au gammas	REMARQUES et OBSERVATIONS
1	50	50	51	50	—
2	50	> 46,7	49	59	—
3	50	40-50	53	—	Cette expérience ne subit pas l'analyse polarographique car le bouton fut employé pour un autre but (cf. Tableau V).
4	50	40-50	53	—	» » »
5	50	> 46,7	52,7	—	» » »
6	50	> 46,7	51	—	» » »
7	50	40-50	52	—	» » »
8	50	40-50	54	—	» » »
9	50	> 46,7	52,5	—	» » »
10	50	40-50	46	—	Bouton irrégulier. » » »
11	50	> 46,7	49	—	Cette expérience ne subit pas l'analyse polarographique car le bouton fut employé pour un autre but (cf. Tableau V).
12	50	> 46,7	51	—	» » »
13	50	> 46,7	51	50	— —
14	50	> 46,7	56	—	Comme le N° 11.
15	50	> 46,7	59	—	» » »
16	80	74,9-93,6	83	—	» » »
17	80	74,9-93,6	84	—	» » »
18	80	74,9-93,6	84	—	» » »
19	80	74,9-93,6	85	—	» » »
20	80	74,9-93,6	83,5	—	» » »
21	80	74,9-93,6	85	—	» » »
22	80	74,9-93,6	81,5	—	» » »
23	80	74,9-93,6	81	—	» » »
24	80	74,9-93,6	85	—	» » »
25 et 26	80	74,9-93,6	83	—	» » »
27	80	74,9-93,6	80	—	» » »
28	100	100	101	102	—
29	150	139,6-167,5	—	—	— —
30	150	139,6-167,5	148	149	—
31	150	139,6-167,5	148	147	—
32	150	139,6-167,5	153	155	—

TABLEAU III bis

Influence de l'Ag sur la récupération et sur les déterminations polarographiques (a)

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES : 500-600 cc Solution cyanurée alcaline.

a N°	b QUANTITÉS INTRODUITES		c RAPPORT $\frac{Au}{Ag}$	d POIDS BOUTONS Alliage		e Poids Au après sépa- ration (%)	f Estimations Polarographiques (%)	g REMARQUES
	Au (%)	Ag (%)		Prévu (%)	Obtenu (%)			
33	150	996	$\frac{1}{6,6}$	1146	1041	—	146	Ag métallique ajouté à l'éponge avant de coupler ; bouton-alliage soumis directement à l'analyse polarographique.
34	150	877	$\frac{1}{5,85}$	1027	977	—	157	» »
35	150	750	1/5	900	880	—	128	Nitrate d'Ag ajouté avant la formation de l'éponge, à la solution ; bouton-alliage soumis directement à l'analyse polarographique.
36	150	750	1/5	900	881	—	104	» »
37	150	750	1/5	900	900	—	100	» »
38	150	750	1/5	900	889	—	100	» »
39	150	750	1/5	900	900	—	108	» »
40	150	750	1/5	900	890	149	148	Bouton-alliage séparé avec NO_3H , Au résiduel recuit, pesé et soumis au polarographe.
41	150	750	1/5	900	887	—	137	Nitrate Ag ajouté, avant la formation de l'éponge, à la solution ; bouton-alliage soumis directement à l'analyse polarographique.
42	150	750	1/5	900	880	152,5	151	Bouton-alliage séparé avec NO_3H , Au résiduel recuit, pesé et soumis au polarographe.
43	150	750	1/5	900	912	—	130	(Comme 41).
44	150	750	1/5	900	896	158,5	148	(Comme 42) Bouton difficilement nettoyable.
45	150	750	1/5	900	889	—	149	(Comme 41).
46	150	150	1/1	300	298	—	132	»
47	150	300	1/2	450	452	—	128	»
48	150	450	1/3	600	604	—	154	»
49	150	600	1/4	750	pas pesé	—	136	»
50	150	750	1/5	900	»	—	158	»
51	200	1000	1/5	1200	»	—	195	»
52	150	150	1/1	300	»	150	149	NO_3Ag ajouté à la solution selon rapport dans la colonne correspondante. Ag métallique ajouté ensuite à l'éponge pour atteindre $\frac{Au}{Ag} = \frac{1}{3}$ ou moins ; Bouton-alliage séparé avec NO_3H comme N° 40.
53	150	300	1/2	450	»	149	150	
54	150	450	1/3	600	597	151	150	Comme N° 40.
55	150	600	1/4	750	»	149	151	
56	150	750	1/5	900	896	152	153	

(a) Certains résultats sont présentés d'une manière alternée afin de pouvoir juger immédiatement de l'influence d'une différence de technique, à savoir : avant de procéder à l'analyse polarographique, la dissolution directe du bouton-alliage ou la séparation des métaux entre eux.

Les boutons peuvent être considérés comme purs et sans traces importantes de Zn et de Pb car la coupellation est un procédé de purification qui élimine les métaux non précieux et qui permet, par un phénomène de tension superficielle, d'obtenir un bouton de métaux précieux. L'observation microscopique permet souvent de juger et d'identifier les principales impuretés ainsi que la présence d'autres métaux rares (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) dans les boutons obtenus.

En faisant les mêmes considérations sur les expériences N° 16 à 32, où nous avons fait varier les quantités d'or de 80 à 150 γ , on peut observer que les résultats sont satisfaisants du point de vue technique et que quelque soit le procédé d'estimation, mesure microscopique, pesée ou polarographie, on obtient de bons résultats en ce qui concerne la récupération.

Dans le tableau III *bis*, où nous avons obtenu des boutons-alliage d'or et d'argent, nous avons pu étudier l'influence de l'argent sur la récupération de l'or. Observons que le rapport or/argent des boutons des expériences de 35 à 45 inclus est égal à 1/5 et que celui des boutons des expériences de 46 à 51 inclus varie de 1/1 à 1/5. Dans tous ces cas, la solution d'argent a été ajoutée avant récupération, tandis que dans les expériences 33 et 34 l'addition d'argent se fit après récupération, avant de coupler, en introduisant dans l'éponge une quantité d'argent pur et pesé. Par ces expériences, nous voulions répondre à deux questions possibles :

1°) Quelle est l'influence de l'argent sur la récupération ?

2°) Afin d'épargner du temps, pouvions-nous soumettre directement des boutons-alliage à l'analyse polarographique sans procéder à la séparation ?

Pour cela, certains boutons-alliage furent directement soumis à l'analyse polarographique par dissolution de l'or dans de l'eau régale — séparation du chlorure d'Ag et préparation finale de la solution aurique obtenue en complexe cyanuré pour sa détermination.

Les autres furent d'abord libérés de l'Ag, l'or résiduel fut recuit et pesé, puis soumis à une analyse polarographique.

Nous pouvons observer un manque de concordance entre les résultats de la colonne f, qui démontre que les boutons-alliage ont donné, dans certains cas (35) (36) (37) (38) (39) (41) (43) (46) (47) (49) des rendements bas d'après les résultats du polarographe, tandis que les boutons N° 33 (34) (40) (42) (44) (45) (48) (50) (51) ont donné des résultats satisfaisants.

On pourrait supposer une déficience dans le procédé polarographique ; observons que tous les boutons qui furent premièrement séparés avant d'être soumis à l'analyse polarographique ont donné des résultats satisfaisants, tandis que pour des boutons identiques, des résultats inégaux, des résultats faibles : N° (35) (36) (37) (38) (39) (41) (43) et des résultats satisfaisants : N° (33) (34) (45) (48) (50) (51). Il est vrai que les boutons (33) et (34) reçurent l'Ag de manière différente et que le bouton (51) en contenait des quantités supérieures.

Selon les auteurs, un rapport or/argent ne dépassant pas 1/3 est suffisant pour séparer complètement les deux métaux. Nous avons, à l'exception des boutons (46) et (47), respecté cette condition, c'est pourquoi nous acceptons dans ces deux cas les faibles résultats. Certains boutons-alliage, obtenus par absorption sur du charbon activé en solutions acides et pré-

sentés directement pour l'analyse polarographique, ont posé le même problème (a) (b).

Les expériences de notre tableau de (52) à (56) ont été effectuées ensuite, pour confirmer les résultats (40) (42) (44). Le fait que l'argent fut ajouté partiellement de manière différente pour les boutons (52) (53) (54) (55) (56) ne change pas le principe général, car, la séparation chimique fut également faite avant l'analyse polarographique. La concordance entre les résultats laisserait supposer qu'il convient de séparer les alliages au lieu de dissoudre directement ceux-ci. De plus, les résultats fournis par un traitement similaire sur des boutons-alliage obtenus par charbon activé concordèrent avec les nôtres.

La déficience ne provient donc pas de la méthode polarographique mais du procédé employé pour préparer la solution à doser.

La dissolution de l'or d'un bouton-alliage, directement dans de l'eau régale peut ne pas être complète, soit à cause d'un rapport insuffisant entre or et argent, soit parce que le précipité de chlorure d'Ag qui se forme peut, surtout lorsqu'il s'agit de boutons extrêmement petits, occlure des parties de boutons invisibles, non dissoutes encore. Il se peut que l'opérateur ne sache pas exactement à quel instant il peut considérer la dissolution de l'or comme complètement achevée, même en répétant plusieurs fois le traitement d'eau régale (ou brome-acide nitrique). C'est pourquoi, un facteur hasard se présente parfois qui donne des résultats satisfaisants, comme le démontrent certaines expériences de notre tableau.

Dans tous les cas où la séparation des boutons-alliage a été faite, l'analyse polarographique de l'or résiduel fut toujours concordante. Nous avons voulu souligner ce problème, afin de faire ressortir qu'il est toujours préférable, dans le cas des boutons-alliage, d'effectuer la séparation de l'or et de l'argent, en alliant préalablement de l'argent, si nécessaire, avant de soumettre l'or à une analyse par une autre méthode.

Conclusion.

Les résultats fournis par les tableaux III et III *bis* nous permettent de conclure que nous pouvions récupérer 50 γ d'or dans un demi-litre de solution cyanurée, — volume moyen employé dans les laboratoires spécialisés des usines de cyanuration, sur des solutions beaucoup plus riches et avec des techniques souvent plus compliquées ; — il est vrai que, pour l'instant, nous ne parlons que de solutions idéales, mais nous prouvons que cette méthode est plus sensible que ne le prétendent certains auteurs.

L'argent n'a pas une influence nocive sur la récupération de l'or ; l'évaluation de l'or doit être faite de préférence après avoir séparé les deux

(a) Le charbon activé n'absorbe pas l'Ag des solutions, mais, la litharge, employée pour scorifier, contient toujours des traces d'Ag appréciables, de là l'obtention d'un bouton-alliage ; une quantité d'Ag a toujours été ajoutée pour obtenir un rapport Au/Ag approprié à une séparation complète possible.

(b) Travaux en cours de publication : Alon-Heitner-Pashkès ; Blumberg-Fuks. ISRAEL MINING ET INDUSTRIES - ISRAEL.

métaux, en ayant soin de respecter un certain rapport Au/Ag qui assure une séparation complète.

**

Section 3. — Vérification des résultats polarographiques par notre modification de la méthode de Chiddey.

Introduction.

Nous ferons une légère digression en présentant quelques exemples d'applications pratiques effectuées sur certaines solutions spéciales, ce qui nous permettra de donner une preuve de l'efficacité de la méthode. Nous présentons un procédé inverse ; des solutions préparées spécialement pour subir une analyse polarographique nous ont été remises pour récupérer l'or, et l'estimer au microscope et par pesée et pour ainsi, comparer les deux méthodes. Les solutions reçues sont les suivantes : 6 échantillons qui furent ainsi préparés :

Un volume déterminé, et différent pour chaque échantillon, d'une solution standard a été fixé — à l'exception de l'échantillon 6 qui provenait d'une extraction acide d'un minerai où l'or standard ne fut pas ajouté, — auxquels 2 cc d'une solution de brome 2N ont été ajoutés + une quantité de KOH de manière à rendre la solution 2N ; ensuite une quantité suffisante de SO_3Na_2 pour décolorer le brome et un excès du même réactif pour parvenir à une concentration de 1 ou 2 % : le tout est filtré et on introduit du CNK de manière à atteindre une normalité égale à 0,02N (a).

Chaque échantillon qui avait un volume de 10 cc devait contenir les quantités d'or indiquées dans le Tableau IV.

Procédés et observations.

Chaque échantillon fut dilué à 500 cc avec la solution standard de cyanure et notre technique fut directement employée. Il n'y eut pas formation d'une masse spongieuse satisfaisante. Ce phénomène apparaît dans des solutions naturelles, industrielles ou concentrées en sels divers et ce problème, qui ne sera pas mentionné ici est étudié dans un Chapitre ultérieur traitant les interférences.

Résultats, discussion et conclusions.

Le tableau IV démontre que la récupération fut excellente. Ces expériences prouvent encore que la méthode permet de détecter 50 γ (même

(a) Remarquons que ce procédé est celui qui fut employé généralement pour préparer les solutions d'or qui devaient être soumises à l'analyse polarographique ; dans le cas d'un bouton après sa dissolution, l'acide nitrique ou autre oxydant est éliminé et la solution subit le même traitement.

TABLEAU IV

Vérification des résultats polarographiques par la méthode de Chiddey modifiée

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES } Solution préparée spécialement pour analyse polarographique contenant divers ions (Br^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} etc.)
10 cc dilués dans 500-600 cc de solution alcaline.

N°	ANALYSE POLAROGRAPHIQUE gammas (quant. absolue) (dans 10 cc)	RÉSULTATS PAR MÉTHODE DE CHIDDEY		REMARQUES (a)
		Estimation Microscopique gammas	Poids gammas.	
1	~ 125	135	137	Éponge parfaite obtenue seulement après addition ClH .
2	~ 200	197	203	» »
3	~ 50	58	57	» »
4	~ 200	167 - 200	201	» »
5	~ 75	~ 70	74	» »
6	40-50	40 - 45	46	» » Cette solution provient d'un lessivage acide effectué sur un minéral.

(a) L'absence d'Ag sue d'avance avec certitude, n'obligea point d'effectuer des séparations sur les boutons obtenus.

un peu moins) dans un volume de 500 cc (nous avons dilué les 10 cc reçus). Ces résultats confirment également la méthode et permettent d'éviter l'emploi du polarographe, surtout lorsqu'il s'agit de boutons purs ou de solutions qui ne présentent pas de difficultés techniques. Une observation microscopique et une pesée pourraient dans beaucoup de cas éviter l'emploi d'une troisième méthode d'estimation ou d'évaluation.

Nous pouvons déjà envisager, par ces expériences et par le fait que les solutions employées ne ressemblent pas à celles que préconisait la méthode de CHIDDEY, que le champ d'application de cette méthode apparaît plus vaste, ce que nous aurons l'occasion de vérifier plus loin.

*
**

Section 4. — Récupération et évaluation de quantités inférieures à 50 gammas par une méthode originale : " par différence de poids " (p.d.p.)

Introduction et principes.

Nos travaux sur des eaux naturelles d'Israël et sur des solutions de lessivage, obtenues à partir de minerais israéliens, nous indiquèrent la nécessité d'approfondir l'étude de la sensibilité de la méthode avec des techniques appropriées, pour détecter et récupérer des quantités minimales, inférieures à 50 γ. Nous avons envisagé deux conceptions: la première, que nous traiterons dans cette section, sous le nom de « Méthode par

différence de poids » et la deuxième, que nous traiterons dans le chapitre suivant, sous le nom de « *Principe pour de grands volumes* ». La méthode par différence de poids p.d.p. a principalement pour but de résoudre les difficultés qui pourraient surgir quand il s'agit de manipuler ou d'observer des boutons de métaux précieux infiniment petits. En supposant que la méthode directe permette de récupérer des quantités microscopiques (même des fractions de γ), les propriétés de rétention de la coupelle risqueraient également de limiter l'efficacité en produisant des incrustations d'or. En effet, le principe de la méthode p.d.p. consiste à ajouter, non pas à la solution mais à l'éponge, après la récupération, un bouton de métal pur ou des fractions de fil d'or de poids exactement connu, et, à coupeller. La différence de poids entre le bouton finalement obtenu et le bouton introduit nous donnerait la quantité d'or récupéré. Ce dernier doit être aussi petit que possible, afin de donner une différence de poids (en %) plus appréciable. Il faut tenir compte également des aptitudes personnelles de l'opérateur (a). Afin de découvrir le pouvoir de récupération de la méthode, nous n'avons pas voulu ajouter à la solution à analyser un volume de solution standard qui contiendrait une quantité d'or que nous savions déjà récupérable ; néanmoins ceci pourrait être réalisé, sans changer le principe de la méthode. Nous n'optons pas pour cette deuxième possibilité, pour des raisons que nous verrons également.

Procédés.

Nous avons employé des solutions standards cyanurées contenant des quantités variant entre 5 et 25 γ par litre et nous avons pris, pour chaque expérience, des échantillons d'un litre. Avant de comprimer l'éponge, un bouton d'or pur de poids connu y fut introduit sans difficulté.

Les boutons employés pour ces expériences sont ceux que nous avons obtenus dans le Tableau III ; les boutons d'environ 50 γ furent choisis pour des solutions plus pauvres et ceux d'environ 80 γ pour les autres.

Trois essais à blanc furent simultanément effectués : l'un consistant à récupérer directement 20 γ sans or additionnel, les deux autres sur des solutions libres d'or, mais en introduisant dans l'éponge un bouton ; le but de ces deux derniers était d'observer les pertes éventuelles par coupellation afin de juger si une erreur de méthode n'était pas à prendre en considération.

Le Tableau V présente les résultats, les N^{os} (7) (10) et (11) sont des essais à blanc.

Discussion et conclusions.

Les résultats du Tableau V sont très satisfaisants et, outre la constatation que la méthode est techniquement réalisable, nous pouvons souligner

(a) Au laboratoire, nous pouvions manipuler facilement des boutons de 20 gammas et moins.

TABLEAU V

Méthode par différence de poids (a)

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES : Volume de solution cyanurée alcaline employée : 1.000 cc.

N°	Au introduit γ	Bouton d'or employé provenant du Tableau III		Poids attendu = Or introduit + bouton employé γ	Au obtenu		Au récupéré = Au obtenu — bouton ajouté γ
		N° Tableau III	Poids γ		Estimations microscop. (gammas)	Microbalance Poids γ	
1	5	8	54	$5 + 54 = 59$	~ 55	57	$57 - 54 = 3$
2	5	9	52,5	$5 + 52,5 = 57,5$	$\sim 57-60$	57	$57 - 52,5 = 4,5$
3	10	11	49	$10 + 49 = 59$	~ 60	58,5	$58,5 - 49 = 9,5$
4	10	12	51	$10 + 51 = 61$	~ 60	60	$60 - 51 = 9$
5	15	15	51	$15 + 51 = 66$	~ 65	66,5	$66,5 - 51 = 15,5$
6	15	22	81,5	$15 + 81,5 = 96,5$	90-100	98	$98 - 81,5 = 16,5$
7	20	—	—	$20 + 0 = 20$	~ 20	20	$20 - 0 = 20$
8	20	17	84	$20 + 84 = 104$	~ 100	105	$105 - 84 = 21$
9	25	5	52,7	$25 + 52,7 = 77,7$	~ 70	78	$78 - 52,7 = 25,3$
10	—	21	85	$0 + 85 = 85$	~ 80	84,7	~ 0
11	—	23	81	$0 + 81 = 81$	~ 80	79,5	~ 0

(a) Plusieurs expériences en double, effectuées avec des boutons du Tableau III, donnèrent des résultats similaires.

qu'il est possible de récupérer des quantités aussi petites que 5 γ ; la sensibilité de la microbalance devient alors l'unique limitation et doit être prise sérieusement en considération. C'est pourquoi, par prudence, nous considérerons, dans notre cas, ce procédé comme semi-quantitatif pour des valeurs absolues inférieures à 10 γ ; mais rappelons quand même que, pour de telles quantités, plusieurs méthodes analytiques, qui ne se basent pas sur la récupération, tolèrent des erreurs relativement beaucoup plus élevées (30 % et plus) et opèrent sur des volumes de solution nettement plus petits (quelques cc).

La valeur minima détectable par cette méthode dépend donc de la sensibilité de la microbalance.

L'essai à blanc N° 7 (qui fut également répété) est une preuve concluante que notre méthode directe permet de récupérer avec certitude 20 γ par litre. Les deux autres essais à blanc (10) et (11) prouveraient que les pertes possibles par coupellation sont minimales et négligeables et n'obligent pas à corriger la méthode. Le fait que nous ayons toujours obtenu un bouton final supérieur au bouton introduit, nous permet d'assurer que la récupération a eu lieu même pour les quantités inférieures à 20 γ . Nous pourrions donc employer, d'après nos résultats, des boutons

de 20 γ comme base de mesure, ce qui donnerait une différence relative (en %) plus appréciable et augmenterait la sensibilité.

Sachant maintenant que notre méthode directe permet de récupérer de petites quantités (quelques γ), on pourrait appliquer cette même méthode, en ajoutant un volume connu d'une solution standard d'or. Nous n'optons pas pour cette variante, pour les raisons suivantes :

a) Les erreurs de lecture volumétrique sont supérieures et plus fréquentes que les erreurs par pesée ;

b) Le contrôle de la récupération de l'or introduit serait moins efficace, tandis qu'avec notre technique, nous pouvons déjà être assurés de posséder l'or additionnel avant l'expérience.

L'addition d'un volume déterminé serait recommandable uniquement dans le cas où la méthode de récupération employée, quelle qu'elle soit, ne pourrait pas permettre de récupérer la quantité que l'opérateur suppose exister dans la solution.

En résumé.

Nous pouvons récupérer directement des quantités proches de 5 γ et faciliter cette opération grâce à la méthode p.d.p. Ainsi le choix entre la méthode directe et la méthode p.d.p. dépend des aptitudes de l'opérateur pour la manipulation des boutons minimes (a).

(a) Des applications pratiques de cette méthode (solutions d'eau de mer) sont décrites au Chapitre I de la III^e Partie.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA SENSIBILITÉ DE LA MÉTHODE POUR LA RÉCUPÉRATION DE QUANTITÉS INFÉRIEURES A 5 γ ÉTUDE DES INTERFÉRENCES, POUR DES SOLUTIONS NATURELLES ET DE LESSIVAGE TRÈS PAUVRES CRÉATION DE MÉTHODES APPROPRIÉES

Nous avons déjà mentionné que l'application de la méthode directe dans certains milieux différents aux solutions idéales présente des problèmes techniques. Une masse spongieuse compacte n'est pas toujours obtenue, plusieurs éponges minuscules ou bien une suspension noire de Zn et Pb réduit envahissent la solution et ne permettent pas de poursuivre normalement le procédé général.

Ces inconvénients sont résolus par certains auteurs au moyen de filtrations et scorifications.

Une étude s'impose afin de pouvoir résoudre ces inconvénients sans ajouter d'opérations additionnelles au procédé général ; de plus, comme nous prétendons aussi vouloir appliquer la méthode sur de grands volumes, certaines opérations (excès de réactifs, filtration, chauffages, etc...) ne pourraient pas être toujours appropriées.

Nous présentons alors plusieurs méthodes qui permettent d'éliminer facilement les interférences techniques et chimiques pouvant être appliquées sur des volumes supérieurs (5 - 25 l. et plus) à ceux normalement employés (~ 700 cc).

*
**

Section 1. — Méthodes des éponges préalablement préparées (E. P. P.). Etude de la porosité des éponges.

Principes et considérations généraux.

Le principe est le suivant : ajouter à la solution analysée à l'ébullition une éponge, préparée comme d'habitude dans des conditions idéales contenant tout son zinc, mais sans métal précieux et non-comprimée ; continuer à faire bouillir l'ensemble pendant un temps fixé, séparer ensuite

l'éponge de la solution et procéder à la dissolution du zinc dans une solution d'acide pure et poursuivre normalement le procédé général.

Sans entrer pour l'instant dans les problèmes de récupération, cette méthode pourrait résoudre diverses difficultés techniques et augmenter les possibilités d'application. Pour obtenir une éponge de Zn-Pb satisfaisante, mentionnons une condition très importante : les corps étrangers (précipités divers), qui pourraient se trouver en suspension, ne doivent pas supprimer totalement la porosité et la plasticité de la surface des petites éponges individuelles qui se forment au moment où les divers réactifs entrent en contact ; en effet, ces corps empêcheraient ces unités de s'agglomérer en une seule masse. Selon la quantité et la nature de ces précipités, le phénomène peut apparaître sous divers degrés, même sous l'aspect d'une suspension d'un précipité finement divisé en zinc et plomb réduits. L'emploi E.P.P. pourrait éviter ce phénomène, car les éponges déjà formées ont tendance à perdre leur état spongieux plus difficilement sous l'influence de facteurs physiques.

Dans certains cas, des éponges peuvent se briser, soit par une ébullition trop forte, soit par des chocs trop violents contre les parois, soit par un contact inutilement prolongé dans une solution acide trop concentrée mais soulignons que, tant qu'il n'y a aucune action chimique, ce phénomène ne peut pas être considéré comme une désintégration, car les fragments qui proviennent d'une séparation accidentelle conservent l'état spongieux caractéristique. Du point de vue technique, la présence de fragments individuels, qui ne sont autres que des éponges plus petites n'offre aucun inconvénient ; ceux-ci peuvent facilement, après ébullition, être rassemblés et l'acide ensuite ajouté aide l'agglomération finale.

Les avantages seraient les suivants :

1) Eviter les filtrations et les scorifications qui peuvent diminuer l'exactitude des résultats.

2) Résoudre les problèmes pour lesquels la méthode de CHIDDEY s'avère insatisfaisante et moins employée.

3) Permettre d'envisager l'application de cette méthode sur de plus grands volumes, ce qui éviterait d'augmenter inutilement la quantité des réactifs ; et, comme la dispersion de ces derniers serait également augmentée, la formation d'une masse spongieuse unique pourrait être plus difficile.

4) Permettre d'envisager une technique basée sur le principe des méthodes E.P.P. pour analyser à froid des volumes élevés dont le chauffage pourrait présenter un problème, surtout quand on désire conserver l'échelle de laboratoire.

Du point de vue récupération, nous devons prendre en considération que le fait d'employer une E.P.P. entraîne une énorme diminution de la surface de contact. Nous avons d'ailleurs conclu, que les tournures de Zn n'étaient pas recommandables pour la récupération des traces, pour cette même raison. Nous pouvons quand même considérer que la poudre de Zn est plus dispersée dans l'éponge et que la porosité est également plus élevée.

Afin de résoudre les difficultés qui découlent de la récupération, nous devons étudier les facteurs suivants :

- augmentation des réactifs,
- augmentation du temps de contact,
- contrôle et aspect de la porosité des éponges,
- influence de l'âge de celles-ci

à la fois indépendamment et en fonction du volume de la solution.

Tous nos travaux antérieurs nous ont démontré catégoriquement qu'une augmentation de la quantité des réactifs ne donnait pas une augmentation proportionnelle de la taille de l'éponge, mais notablement inférieure ; c'est pourquoi nous avons attaché moins d'importance à ce point.

Les deux points qui ont particulièrement retenu notre attention sont la porosité et le temps de contact.

Nous avons également fait notre étude en employant des eaux naturelles et des eaux de la Mer Morte. De plus, une étude sur l'influence de l'acide ClH sur la récupération de l'or a été entreprise, car, jusqu'à présent, nous avons toujours effectué la dissolution du Zn dans la solution originale et, comme le Zn peut également réduire les ions auriques présents dans la solution acide, il est possible que la récupération se soit poursuivie pendant sa dissolution. Comme on pourrait vouloir séparer les éponges de la solution avant de commencer l'attaque acide, nous devons nous assurer que, pendant ce temps de contact fixé, la récupération soit totale.

Sous-Section 1 : Application du principe à des solutions cyanurées idéales. Etude de l'influence de l'acide sur la récupération.

Procédé et expériences.

Des éponges furent préparées par notre procédé général, libres de métal précieux et sans dissoudre le Zn ; et, après avoir décanté la solution mère, elles furent comprimées légèrement avec la main en essayant de réduire le moins possible leur volume ou leur porosité. Ceci fut fait afin de leur donner un aspect plus consistant ; elles furent ensuite conservées dans de l'eau distillée. On prépara des éponges de deux grandeurs : l'une, que nous appellerons toujours Zn3 de 3 g. de Zn en poudre et 25 à 35 cc d'acétate de Pb et l'autre Zn5 , préparée avec 5 g de Zn et 45 à 50 cc d'acétate de Pb . Remarquons que les éponges Zn5 , tout en étant plus lourdes, ne présentaient pas un volume de beaucoup supérieur. Elles n'avaient pas non plus une forme identique, car ce facteur est pratiquement incontrôlable ; seuls les poids peuvent être reproduits.

Environ 600 cm³ d'une solution cyanurée idéale, où nous avons introduit des quantités variables d'or, furent mis à bouillir et ensuite une éponge Zn3 fut introduite et l'ébullition se poursuivit. On fixa, pour des expériences similaires deux temps de contact (1/2 h. et 1 h.) et, dans chaque cas, on pratiqua la dissolution acide du Zn dans la solution cyanurée et en dehors.

TABLEAU VI

Éponges préalablement préparées (Porosité minime, influence du temps, influence de l'âge, attaque acide, etc...)

DONNÉES COMMUNES { Solution cyanurée idéale.
ET GÉNÉRALES { Volume limité.

N°	Genre d'éponge	Temps de contact (en minutes)	Dissolution acide hors ou dans la solution	Estimation microsc. (X)	Poids (X)	Polarograph. (X)	REMARQUES
Au introduit dans environ 600 cc : 20 X							
1	Zn ₃ fraîche et modelée	30	dans	~ 25	22	21	—
2	idem 1	30	hors	15-20	20	—	—
3	idem 1	60	dans	~ 20	28	24-25	Quantité ajoutée douteuse
4	idem 1	60	dans	~ 20	25	19	Bouton difficilement nettoyable.
5	idem 1	60	hors	~ 25	—	22	—
6	idem 1	60	hors	~ 20	19	20	—
Au introduit dans environ 600 cc : 50 X							
7	Zn ³ fraîche et modelée	30	dans	~ 40	38	37	—
8	idem 7	30	hors	~ 40	39	—	—
9	idem 7	60	dans	~ 58	69	54	Bouton difficilement nettoyable : cause de son poids élevé.
10	idem 7	60	dans	~ 50	50	49	—
11	idem 7	60	dans	~ 50	48	49	—
12	idem 7	60	hors	~ 50	47	52	—
Au introduit dans environ 600 cc : 100 X							
13	Zn ₃ fraîche et modelée	30	dans	75-90	102	—	—
14	idem 13	30	hors	~ 100	101	101	—
15	idem 13	30	hors	~ 75	91	—	—
16	idem 13	60	dans	75-94	95	96	—
17	idem 13	60	dans	~ 100	100	101	—
18	idem 13	60	hors	~ 100	100	102	—
19	Méthode usuelle, éponge formée dans le milieu — essai à blanc	30	dans	~ 100	100	—	—
Au introduit dans environ 600 cc : 200 X							
20	Zn ₃ fraîche et modelée	30	dans	140-170	189	—	—
21	Eponge Zn ₃ vieille de 8 jours	30	hors	~ 160	143	—	—
22	idem 20	60	dans	~ 199	201	200	—
23	Eponge Zn ₃ vieille de 8 jours	60	dans	168-200	193	195	—
24	idem 23	60	hors	190-200	201	201	—
Au introduit dans environ 600 cc : 500 X							
25	Zn ₃ fraîche et modelée	30	dans	470-530	492	—	—
26	idem 25	30	hors	363-415	450	—	Éponge employée trop comprimée.
27	idem 25	60	dans	415-470	480	490	—
28	idem 25	60	dans	470-530	490	495	—
29	idem 25	60	dans	—	483	—	Bouton de forme très irrégulière, éponge trop comprimée.
30	idem 25	60	hors	470-530	452	—	Éponge trop comprimée.
31	idem 25	60	hors	470-530	500	499	—

Résultats.

Le Tableau VI envisage les trois facteurs que nous avons étudiés :

concentration du métal,
temps de contact,
dissolution de l'acide dans ou hors de la solution,

et un 4^e facteur, l'influence d'une éponge moins poreuse que les éponges normales ainsi que l'âge.

Discussion et conclusions.

Pour les volumes employés (environ 600 cc), le temps de contact doit être prolongé et amené à 1 heure au moins. Il n'y a pas de différence dans le cas des solutions idéales, à effectuer l'attaque acide dans la solution ou en dehors. Du point de vue technique, il est plus commode d'effectuer la dissolution acide dans la solution d'origine :

- 1) des opérations additionnelles sont ainsi évitées ;
- 2) la solution d'origine pouvant être trouble ne permet pas une inspection aisée de l'ensemble et il se peut que des fragments d'éponge restent en solution.

Ce deuxième point, sans être d'importance extrême pour les solutions idéales, pourra l'être pour les solutions où l'on emploie des volumes très élevés et où, pour des raisons techniques ou chimiques, l'on veut éviter d'ajouter l'acide dans le milieu. Le fait d'avoir récupéré quantitativement 20 γ est un résultat intéressant.

Sous-Section 2 : Applications sur des eaux communes (eau de ville) et sur des volumes de 4 à 5 litres. Etude de la porosité.

Introduction et procédé général.

Les eaux de ville d'Israël contiennent plusieurs sels en quantité appréciable, qui ont tendance à précipiter au chauffage. Ces eaux furent choisies comme milieu d'étude pour se rapprocher des solutions industrielles et naturelles. Elles furent toujours transformées en solutions cyanurées alcalines, en conservant, sans grande précision, les concentrations de cyanure et de base que nous avons généralement employées. Nous avons parfois remplacé le CaO par du NaOH pour diminuer la quantité de précipité qui se forme en alcalinisant ces eaux. Tout en conservant l'échelle de laboratoire, manipuler et chauffer des volumes de 5 litres ne constitue pas un problème sérieux.

Nous présentons deux groupes d'expériences ; le deuxième groupe étant la conséquence du premier.

TABLEAU VII
Méthode des éponges préalablement préparées
Application sur volumes de 5 litres (Éponges modelées)

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES { 5 litres de solution cyanurée alcaline ; éponges Zn₅ modelées (peu poreuses).
 Dissolution acide en dehors de la solution. Au introduit : 50 %.

N°	Éponges employées	Temps de contact (h.)	Estimation microscop. (δ)	Poids (δ)	REMARQUES (a)
1	Fralche, très comprimée	1	5-10	10	Éponge trop compacte.
2	Légèrement comprimée	2	~ 30	35	—
3	» »	2	~ 25	30	—
4	» »	2	~ 20	20	Éponge moins poreuse que (2) et (3).
5	Idem — âge 2 jours	3	~ 25	26	—
6	» »	4	~ 25	31	—

(a) Étant donnés les faibles résultats obtenus par pesée les boutons ne furent pas analysés ni vérifiés au polarographe.

GROUPE I

Pour ce groupe, on employa des éponges Zn₅, moins poreuses car elles furent modelées à la main. La dissolution acide fut effectuée en dehors de la solution.

Parmi les observations dignes d'être mentionnées, remarquons que, la solution devenant de plus en plus trouble, il n'est pas possible d'observer facilement la masse de Pb - Zn. Les éponges employées étant moins poreuses et plus comprimées pouvaient, suivant les cas, nager ou reposer directement au fond du récipient, ce qui réduit encore les possibilités de contact avec la solution. Dans ces conditions, la décantation de la solution pour séparer l'éponge est très malaisée, car il n'est pas possible d'assurer que des fragments ne sont pas perdus.

Dès que la solution est décantée, on glisse l'éponge le long des parois du grand récipient, pour l'introduire dans un récipient plus petit où l'on poursuit la dissolution acide ; on y ajoute également les eaux de lavage.

Résultats et conclusions.

Le tableau N° VII permet de démontrer que cette technique ainsi employée est peu efficace. La récupération augmente en fonction du temps, mais le rendement laisse à désirer. La porosité pouvant être un facteur important, il faut la prendre davantage en considération.

La décantation de solutions troubles doit être autant que possible évitée.

GROUPE II

Afin d'obtenir des éponges plus poreuses, il fut décidé que celles-ci ne seraient pas modelées avant leur emploi, mais que, dès leur formation,

elles seraient versées directement de leur récipient dans le volume de solution à analyser. Ensuite, une fois écoulé le temps de contact fixé, une certaine quantité d'acide, aussi minime que possible serait ajoutée dans le but d'éclaircir l'ensemble pour pouvoir ainsi examiner facilement le tout. La décantation serait plus facile et l'on tâcherait que ce premier contact acide dans la solution originale soit également minime.

Dans certains cas, la liqueur-mère de l'éponge fut décantée au lieu d'être versée également dans la « solution problème ». Ce deuxième moyen, sans différer fondamentalement du premier, présente quand même l'avantage que le volume de la solution et la quantité absolue de sels n'augmentent pas inutilement.

Parmi les observations dignes d'être mentionnées, remarquons que, du point de vue technique, l'amélioration fut satisfaisante. Les éponges flottèrent, ce qui est signe qu'elles ont conservé une porosité et un volume visiblement supérieurs et que, par conséquent, elles avaient subi une diminution apparente de leur poids spécifique.

L'addition d'acide (quelques cc suffisent) donne une solution limpide permettant une inspection parfaite et la réunion de fragments éventuellement séparés par une ébullition dans certains cas trop agitée. Des échantillons d'eau de la Mer Morte, qui ont une concentration en sels beaucoup plus élevée que les eaux de ville, furent également l'objet d'expériences et figurent dans le tableau VIII.

Dans certaines de ces expériences, on n'a pas interrompu l'ébullition, au contraire elle a été poursuivie intentionnellement avec l'acide, d'après le raisonnement suivant : tant que la solution bout, l'éponge est agitée ; nous avons observé que, quand on interrompt l'ébullition soit pour ajouter l'acide, soit pour décanter, l'éponge a tendance à tomber au fond et certains fragments spongieux qui se sont séparés flottent à la surface, du fait de leur légèreté. Etant donné que la distance qui sépare les particules flottantes du fond du récipient est assez grande, quand on travaille avec des volumes de 5 litres, il est difficile mécaniquement d'unir ces fragments à la masse principale. Bien que les différents auteurs ne le conseillent jamais, nous avons pensé ne pas interrompre l'ébullition pendant le temps bref de la présence de l'acide avant la décantation. La présence de Zn peut annuler la dissolution possible du métal précieux (comme le prétendent les auteurs) et l'hydrogène formé est partiellement retenu par l'éponge qui augmente son mouvement dans la solution, collectant à son passage toutes les particules spongieuses flottantes ou en suspension.

Nos prévisions se réalisèrent exactement et il en résulta une amélioration considérable.

Résultats.

Les résultats du Tableau VIII peuvent être considérés comme satisfaisants. Le tableau indique les cas où certains délais techniques, d'importance secondaire, furent modifiés, comme par exemple : éponge introduite avec son eau de formation, temps divers de contact entre éponge et la solution acidifiée avant de décanter, ébullition continuée en présence d'acide, etc...

TABLEAU VIII

Éponges préalablement préparées sur volumes de 5 litres
Emploi d'éponges plus poreuses à l'état natif

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES { Application sur eaux de ville et eaux de la Mer Morte.
Dissolution acide commencée dans la solution et poursuivie après décantation.

N° (a) (b)	Au introduit X	Temps de contact (h.)	Estimation au microscope (X)	Poids X	Estimation polarographique (X)	REMARQUES (c)
1. EV	50	2	~ 45	53	48	Acide ajouté sans bouillir.
2. EV	50	2	~ 45	49	48	» »
3	50	2	~ 45	51	49	» »
4. EV	50	2	45-50	50	50	» » Éponge introduite avec son eau-mère
5. EV	50	2	~ 45	45	50	Idem (1) (2) (3)
6. EV	50	2	~ 45	49	50	» »
7. EV	20	1	5-10	12	pas présenté	» »
8. EV	20	2	18-20	24	22	» »
9. EV	500	2	~ 470	480	—	» »
10. EV	20	3	18-20	20	20	Amélioration technique, addition d'acide à la solution bouillante avant la décantation.
11. EV	500	3	470-530	498	499	» »
12. EV	500	3	470-530	492	484 (douteux)	» »
13. EMM	50	2	~ 35	42	—	» »
14. EMM	50	2	~ 45	53	51	» »
15. EMM	50	3	~ 45	49	50	» »
16. EMM	50	3	47-59	55	48	» » Bouton difficilement nettoyable.
17. EMM	20	3	18-20	21	22	Idem (15)

(a) EV : Eau de ville — EMM : Eau de la Mer Morte.

(b) D'autres expériences non-tabulées donnèrent des résultats similaires.

(c) Les boutons obtenus à partir des échantillons de la Mer Morte, ne durent pas subir une séparation car ils ne contenaient pas de traces d'argent.

Différents temps de contact furent également employés et qui furent plus prolongés lorsqu'il s'agissait d'eaux de la Mer Morte.

Conclusions.

La récupération est parfaite dans tous les cas, indépendamment des petites différences techniques. Remarquons que l'ébullition de la solution d'origine acidifiée avant la décantation constitue l'amélioration technique la plus importante et, étant donné le temps bref qui ne permet pas une

dissolution totale du Zn, ce procédé n'a aucune influence sur le rendement de la récupération. Le temps de contact (entre 2 et 3 heures) semble suffisant. Nous avons récupéré avec succès, dans 5 litres, des quantités de 20 γ c'est-à-dire 4 γ par litre. La porosité joue donc un rôle important et par ce nouveau procédé, elle peut être reproduite car les éponges ne sont pas modelées avant leur emploi. Cette technique élimine aussi des pertes possibles accidentelles car la décantation est réalisée dans des conditions favorables.

Nos expériences du Groupe I seraient une preuve suffisante pour ne pas adopter la technique de certains auteurs qui décantent les solutions originales avant d'acidifier ; ceci pourrait uniquement se faire dans le cas où la solution d'origine se serait maintenue limpide pendant tout le processus (ce qui n'est pas un cas général).

En résumé.

Le procédé employé pour les expériences du Groupe II représente la technique finale pour l'emploi à chaud de la méthode des E.P.P., qui consiste à introduire directement une éponge, conservant sa forme originale, dans la solution bouillante analysée et à continuer cette ébullition pendant une durée qui dépend du volume (1 h. jusqu'à 1 litre et 2 à 3 h. pour 4 à 5 litres).

Passé ce temps, une quantité aussi minime que possible de CIH est ajoutée sans interrompre l'ébullition, ce qui permet à l'ensemble de se clarifier, à l'éponge de se reformer en une seule masse et ce qui facilite le processus de décantation. La dissolution du Zn est ensuite effectuée séparément dans une solution acidifiée pure et, à partir de cette étape, le processus général se déroule normalement.

Sous-Section 3 : Principe général pour des volumes de beaucoup supérieurs à 5 litres.

*Applications de ce principe à des solutions de concentration
inférieure à 5 γ par litre, avec l'emploi de la méthode
des éponges préalablement préparées.*

A) Enoncé du principe général pour des volumes de beaucoup supérieurs à 5 litres.

Des études parallèles, effectuées sur des solutions de lessivage et eaux naturelles, indiquèrent que les solutions étaient extrêmement pauvres en or. La prise d'échantillons plus volumineux devient indispensable.

Il faut parvenir à concilier la sensibilité de la méthode et les possibilités techniques de récupération en laboratoire.

Deux faits importants nous ont permis de résoudre ce problème :

1) Nous considérons qu'un volume de 5 litres, pris comme limite supérieure, peut encore être facilement manipulé dans les laboratoires.

2) La scorification peut être un moyen pour réunir plusieurs éponges et obtenir un bouton commun de Pb.

En nous basant sur cela, nous énonçons le principe suivant : un volume quelconque, illimité, peut être divisé en fractions, ne dépassant pas 5 litres ; on applique simultanément sur chaque fraction la méthode la plus appropriée au genre de solution, ce qui permet d'obtenir une éponge par fraction. Ces éponges sont placées sur un même têt de scorification et l'on obtient un bouton de Pb commun, représentatif du volume total et qui peut être ensuite coupellé.

L'évaporation de grands volumes n'est pas toujours possible et dépend de la concentration en sels, ce qui pourrait constituer une interférence. De plus, il n'y aurait pas économie de temps car, avec un équipement approprié, l'analyse d'un grand volume peut être pratiquée simultanément avec une seule opération additionnelle : la scorification. Ce principe nous permet d'étudier la sensibilité de la méthode pour constater si nous pouvons récupérer des quantités mêmes inférieures au γ . Soulignons que les auteurs antérieurs ne mentionnent pas l'emploi de la méthode directe sur des volumes dépassant 700 cc et le fait qu'elle peut être appliquée aussi *directement* (a) sur 5 litres (et peut-être plus) constitue une amélioration importante pour l'analyse de solutions pauvres. Le principe énoncé offre encore des applications plus vastes et semble plus facile que les techniques existantes qui ne se basent pas sur la méthode de CHIDDEY et qui s'apparentent davantage aux procédés industriels, avec une exactitude relative.

B) Applications du principe général à des solutions de concentration inférieure à 5 γ par litre, avec l'emploi de la méthode des éponges préalablement préparées.

Des échantillons de 25 litres d'eau distillée, d'eau de ville et d'eau de la Mer Morte, séparés en fractions de 5 litres, reçurent des quantités absolues d'or variant de 20 à 250 γ , c'est-à-dire de 1 à 10 γ par litre. Ces fractions furent ensuite transformées en solutions cyanurées. La méthode finale des E.P.P. fut appliquée sur chaque fraction et toutes les éponges obtenues furent scorifiées en commun et le bouton de plomb résultant fut coupellé. Les résultats obtenus par nos trois méthodes d'évaluation (microscopie, pesée, polarographie) sont concordants et satisfaisants et sont présentés dans le Tableau IX.

Certains boutons argentés, obtenus avec les eaux de la Mer Morte subirent un procédé de séparation.

Ces échantillons de la Mer Morte ayant parfois donné des valeurs supérieures à la quantité d'or introduit pourraient laisser supposer que nous avons récupéré des traces. Mais la différence entre les deux quantités est trop petite pour pouvoir l'affirmer.

Le volume choisi de 25 litres n'est qu'un exemple, mais ne constitue pas une limite.

(a) Voir section 3, Méthode directe générale modifiée.

TABLEAU IX

Méthode des éponges préalablement préparées pour des volumes de 25 litres,
contenant moins de 5 gammas par litre

DONNÉES GÉNÉRALES { Éponges Zn₆ : Volume total généralement divisé en fractions de 5 l.
ET COMMUNES { Éponges fraîches non modelées (très poreuses).

N° (a)	Au introduit				Temps de contact (h.)	Estimation microsc. γ	Poids γ	Estimation Polaro- graphique γ	REMARQUES (b)
	Nombre de fraction	Au fraction γ	Au total γ	Au litre γ					
1. D	5	5	25	1	2	20-25	34 (mal nettoyé)	23	Décantation pratiquée avant l'introduction d'acide. Les 5 éponges comprimées en 1 seule boule.
2. EV	5	5	25	1	2	20-25	26	25	» »
3. EV	5	50	250	10	2	~ 200	242	—	» » mais éponges comprimées séparé- ment et scorifiées ensemble.
4. EV	5	5	25	1	2	~ 20	24	24	» »
5. EMM	5	10	50	2	2	~ 47	49	50	» »
6. EV	5	5	25	1	3	20-25	29	25	Acide ajouté à la solution bouillante, avant de décan- ter. Éponges comprimées séparément.
7. EMM	1 (5 lit.) ₂	20	20	4	3	18-20	21	22	» »
8. EMM	5	5	25	1	3	~ 20	24	23	» »
9. EMM	5	5	25	1	3	~ 23	24	23	» »
10. EMM	5	5	25	1	3	~ 23	23	24	» »

(a) D = Eau distillée.

EV = Eau de ville.

EMM = Eaux de la Mer Morte.

(b) Certains échantillons des eaux de la Mer Morte donnèrent des boutons-alliage ; ceux-ci furent estimés après la séparation et donnèrent des résultats satisfaisants ; comme exemple dans notre tableau les N° (8) (9) (10)

Nous pouvons conclure que la Méthode des E.P.P. permet de récupérer des concentrations de 1 γ par litre, avec une erreur de beaucoup inférieure aux erreurs tolérées pour des quantités aussi minimes, avec d'aussi grands volumes.

*
**

Section 2. — Essais de nos méthodes à froid avec l'application de la méthode des éponges préalablement préparées.

Introduction.

Nous avons déjà mentionné qu'avec les E.P.P. nous voulions aussi envisager l'emploi de cette méthode à froid. On pourrait ainsi opérer directe-

ment sur un grand volume sans besoins de le fractionner, car le chauffage serait éliminé. C'est ce point que nous traitons principalement ici.

Les réussites obtenues, d'abord par le principe énoncé pour de grands volumes, puis par une méthode générale modifiée (traitée dans la section suivante) permettent, dans la plupart des cas, de créer une éponge directement dans le milieu et restreignent le champ d'application et les besoins de la méthode des E.P.P. Pour cette raison, nous avons interrompu nos recherches à froid, mais les résultats, les conclusions et les suggestions que nous pouvons tirer de nos expériences méritent, à notre avis, d'être présentés.

Considérations générales et expériences.

Les expériences préliminaires nous indiquaient qu'il est impossible de créer une éponge à froid ; on obtient un précipité-mélange d'oxyde de Pb, de ZnO et de Zn métallique en excès et de plomb réduit à l'état pulvérulent. Des éponges préalablement préparées et introduites dans des solutions froides ne se désintègrent pas. La première objection que l'on peut faire au travail à froid est que les solutions ne seraient pas bien désoxygénées, condition importante de la réduction totale de l'or par le Zn. De plus, l'ébullition sert d'agitation. Dans une étape initiale nous avons préféré travailler sur des volumes limités (1 litre) et des quantités appréciables d'or (100 γ). A l'exception d'une expérience, qui fut faite statiquement, les autres furent toutes faites avec agitation (agitateur électrique). Une seule expérience fut effectuée sur 25 l. contenant 25 γ (1 γ litre) suivant le principe général des grands volumes (5 fractions de 5 l.). Les temps de contact furent variés ; ils durèrent 17 h. pour l'expérience statique et de 1 h. à 5 h. pour les autres. Les solutions employées furent des eaux de

TABLEAU X

Application " à froid " de la méthode des éponges préalablement préparées

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES :
Solutions cyanurées d'eau de ville ; éponges Zn, légèrement comprimées.

N°	Volumes de solut. (litres)	Au introduit (γ)	Temps de contact d'agitation (h.)	ESTIMATIONS			REMARQUES
				Microscope (γ)	Poids (γ)	Polarographe (a) (γ)	
1	1	100	17 sans agiter	~ 25	27	—	—
2	1	100	1	~ 34	50	40	Bouton impur contenant du Zn
3	1	100	2	60-75	68	—	—
4	25	25 (1/litre)	5	20-25	25	de 10 à 20 douteux	Technique pour grands volumes fut employée, bouton obtenu non séparé avant d'être soumis à l'analyse polarographique, car il présentait un aspect caractéristique d'or pur.

(a) Etant donnés les poids non satisfaisants obtenus, les boutons ne furent pas toujours soumis à l'analyse polarographique ; de plus leur aspect caractéristique témoignait de leur pureté.

ville. Les éponges furent séparées par décantation et la dissolution du Zn fut poursuivie à chaud dans un volume de 600 cc de solution acidulée, suivant le procédé général.

Le Tableau X permet d'observer que la récupération, qui n'est pas complète, augmente en fonction du temps et que l'agitation est un facteur très important. L'expérience N° 3 (2 h. d'agitation) a donné une récupération de 68 % environ. L'expérience N° 4, faite sur 25 l., a donné une récupération totale, mais on n'avait employé que 25 g avec une agitation de 5 heures. Nous considérons ce résultat comme très intéressant.

Naturellement ce nombre d'expériences ne suffit pas pour conclure concrètement, mais permet d'envisager une issue satisfaisante.

*
**

Section 3. — Etude des interférences. Méthode directe générale modifiée (D. G. M.).

Bien que nous ayons trouvé que la Méthode des éponges préalablement préparées pouvait résoudre la plupart des problèmes techniques qui empêchent l'application directe de la méthode, une étude permettant de trouver l'influence des interférences et leur élimination avec la possibilité d'appliquer *directement* la méthode, doit être considérée comme importante, car la surface de contact entre la poudre Zn et la solution est ainsi augmentée ce qui peut assurer une récupération plus complète pour des concentrations plus variées.

Quand nous avons traité la méthode des E.P.P., nous avons déjà mentionné et analysé l'influence de certaines interférences du point de vue technique, la perte de propriétés plastiques et les raisons pour lesquelles ces phénomènes se produisent. Comme *par la méthode directe* dans les solutions complexes spécialement les eaux de la Mer Morte, nous obtenions un ensemble de petites masses spongieuses qui n'avaient aucune tendance à s'agglomérer, nous avons observé que l'ébullition en milieu acide pourrait également solutionner ce problème.

Quand l'acide est introduit sans bouillir, tout en maintenant à chaud, on obtient un effet semblable, mais l'opération est plus longue. De plus, le mouvement de l'éponge imprégnée d'hydrogène est nettement ralenti ou annulé, ce qui ne lui permet pas de collecter des fragments flottant ou en suspension. Comme nous avons également observé qu'un contact trop prolongé d'une éponge dans la solution originale acidifiée peut la désintégrer, en raison de l'influence d'interférences chimiques, ce temps doit être limité, spécialement dans le cas de solution inconnues. L'acide serait donc aussi uniquement ajouté en quantités minimales pour atteindre le but mentionné et la dissolution du Zn serait également poursuivie séparément, après la décantation de la solution-mère (comme décrite dans la méthode des éponges préalablement préparées).

Une éponge formée, maintenue dans un milieu alcalin, a moins tendance à se désintégrer que lorsqu'elle est dans un milieu acide. La désin-

tégration des éponges est surtout due à la présence d'oxydants et à l'action solubilisante de certains acides sur le Pb.

On a coutume de distinguer deux moyens pour éliminer les interférences.

Le premier consiste à introduire un prétraitement pour la préparation de l'échantillon, par exemple, élimination de certains métaux gênants. Ce moyen est généralement le plus employé.

Le deuxième consiste à modifier la technique afin de freiner leur action. C'est ce deuxième moyen que nous suivons. Il est généralement plus limité que le premier qui cependant ne peut être négligé, dans certains cas.

Nous pouvons classifier les interférences en deux catégories :

1) celles qui causent un empêchement physique à la formation des éponges, mais sans avoir une influence directe sur la récupération. Néanmoins, à cause de ces inconvénients, la récupération peut être faible, en raison de pertes mécaniques qui ne dépendent pas du principe de la méthode,

2) les interférences qui peuvent avoir une influence directe sur la récupération, sans devoir spécialement constituer une difficulté pour les opérations purement techniques.

Parmi les interférences de la première catégorie, mentionnons : la concentration élevée de sels divers, alcalins ou métalliques. Certains peuvent précipiter d'autres insolubles ou partiellement solubles de calcium et de plomb (par exemple des sulfates) dans le milieu alcalin. L'action peut être éliminée soit en diluant (et employer la méthode pour de grands volumes), soit en appliquant l'ébullition acide courte suivie d'une décantation presque immédiate. Il est encore préférable d'appliquer ces deux procédés à la fois.

Parmi celles de la deuxième catégorie, mentionnons :

a) *certaines sels*, comme les nitrates, chlorates, bromates, etc... qui, en milieu acide, pourraient donner des mélanges acides oxydants, capables de dissoudre à nouveau le Pb (en désintégrant l'éponge) et les métaux précieux. Ce phénomène fut souvent observé dans certaines solutions de lessivage, où des sels du minerai étaient passés en solution, quand, après les avoir acidifiés on maintenait les éponges pendant une durée prolongée dans ce milieu. Le premier moyen cité plus haut, éliminerait la plupart des composés, avant de procéder à la récupération, par une réduction en milieu acide. Ceci ne ferait qu'ajouter des réactifs qui resteraient en solution à l'état oxydé, concentrant celle-ci davantage ; nous l'avons essayé avec succès, mais nous ne le recommandons pas du point de vue technique. La dilution et un emploi de solution cyanurée plus concentrée avec des quantités de réactif pour obtenir des éponges Zn5 et l'ébullition brève en milieu acide freinent cette action. Le temps d'ébullition nécessaire est trop bref pour que les inconvénients cités puissent se produire. De plus, tant que l'éponge contient du Zn, les possibilités d'apparition de ces inconvénients sont également minimales. La décantation et le rinçage étant des opérations simples, permettent de séparer rapidement et facilement l'éponge du milieu nocif.

b) *certaines métaux*, également réductibles par le Zn, peuvent être des interférences sérieuses. Les métaux, insolubles dans l'acide ClH, alourdissent l'éponge et la rendent fragile. La concentration de ces métaux est le facteur le plus important et la dilution de la solution ne peut pas toujours remédier à cet inconvénient.

Le cuivre est un des métaux souvent présents qui peuvent nuire le plus ; il est réduit par le Zn et n'est pas redissous par l'acide ClH. Les éponges contenant une quantité importante de cuivre prennent une coloration brunnâtre caractéristique. Comme la récupération de l'or n'est pas spécialement influencée par la présence de cuivre, cette interférence appartient plutôt à la première catégorie. (Le cuivre est davantage une interférence sur l'extraction de l'or et non spécialement sur la précipitation des solutions). Nous avons souvent remédié à cet inconvénient en ajoutant, après la formation de l'éponge, quelques cc d'acétate de Pb et parfois quelques cgs de Zn en poudre, ce qui crée une nouvelle couche spongieuse, qui recouvre l'éponge fragile déjà présente et ce qui permet de poursuivre ainsi facilement les manipulations d'un de nos procédés.

La réduction du fer par le Zn présente un inconvénient plus sérieux : d'abord celui-ci peut briser l'état spongieux (selon sa quantité) ; ensuite, lorsqu'on ajoute l'acide, le fer retourne en solution, mais en formant des complexes cyanurés stables, de couleur intense, qui ne permettent pas toujours un examen facile de l'ensemble. La quantité de fer doit déjà être notable pour que nos techniques ne soient pas applicables ; la dilution peut être utile. Mais, dans certains cas plus accentués, la filtration, pour séparer le précipité métallique (éponge) pourrait être nécessaire — et de préférence avant l'addition d'acide.

L'inconvénient principal du fer est que l'ion ferrocyanure et les ions ferriques ont une influence négative sur la récupération du métal précieux et pourraient, dans ce cas, forcer à soumettre la solution à un pré-traitement. Pour les cas que nous avons traités (minerais israéliens), la dilution permettait de résoudre le problème.

Les autres métaux, qui pourraient exister en solution alcaline, n'auraient sur la méthode de CHIDDEY qu'une action nocive restreinte et ne pourraient soulever de problème que sur un minerai spécial qui ne nous permettrait pas de généraliser, comme nous le prétendons ici (a).

Pour étudier la méthode directe générale modifiée, comme nous l'avons décrite plus haut, nous avons effectué certaines expériences sur des volumes de 5 litres et de 25 litres, avec des concentrations variant de 0,2 à 10 γ par litre ; ces résultats sont résumés dans le tableau XI. Pour certains boutons-alliage obtenus, N° 4, 5, 6, une méthode spéciale de séparation, que nous présentons dans le Chapitre 5, section 3 de cette Partie, fut effectuée et, dans cette technique, l'unique évaluation numérique est généralement obtenue par une méthode instrumentale. De plus, l'application simultanée de cette technique sur des solutions de lessivage, permet de la considérer comme satisfaisante.

(a) Toute cette étude, que nous avons brièvement résumée ici, fut faite sur des solutions industrielles, obtenues sur des graviers, sur des minerais de cuivre (chrysocolle minerais de manganèse (pyrolusite), terre de foulon, artilles, etc...

TABLEAU XI

Méthode directe générale modifiée à partir de volumes de 5 litres

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES { Éponge Zn₀ formée dans le milieu.
Addition acide dans le milieu bouillant avant de décantier (Durée de cette opération :
~ 15 minutes).

N° (a)	Volumes (litres)	Au introduit (g)	Temps de contact (h.)	ESTIMATION			REMARQUES
				Microscope (g)	Poids (g)	Polarog. (g)	
1. EV	5	50 (10/litre)	2	~ 45	55	49	—
2. EMM	5	50 (10/litre)	2 $\frac{1}{2}$	47-59	57	46	Bouton-alliage obtenu séparé avant l'analyse polarog.
3. EMM	25 (b)	22	3	~ 20	All : 36 Au pur : 20 g	21	Bouton-alliage séparé et repesé.
4. EMM	25 (b)	5 (0,2/litre)	3	—	—	4,1	Bouton après séparation donné directement pour analyse polarograp. sans séparer la solution de NO ₂ H—NO ₂ Ag.
5. EMM	25 (b)	5 (0,2/litre)	3	—	—	4,8	» »
6. EMM	25 (b)	5 (0,2/litre)	3	—	—	5,1	» »

(a) EV : eau de ville ; EMM : eaux de Mer Morte.

(b) Technique pour grands volumes employée, c'est-à-dire : division par fractions de 5 litres.

Conclusions générales des chapitres II et III

Selon le tableau XI, la méthode rend possible la récupération quantitative des fractions de gamma par litre, ce qui nous permet de la considérer comme indépendante de la concentration et du volume de la solution.

Nos méthodes offrent la possibilité d'éliminer facilement, sans augmenter pratiquement le nombre des opérations, l'influence des principales interférences. Les différences et le choix dépendent du milieu à analyser.

CHAPITRE IV

DONNÉES COMPLÉMENTAIRES SUR LA RÉCUPÉRATION ET L'ESTIMATION DE L'ARGENT

Etant plus intéressés par la récupération de l'or, nous n'avons examiné les problèmes de récupération de l'argent que lorsque nous avons obtenu ce métal en appliquant nos mêmes méthodes sur des solutions naturelles ou de lessivage.

Nous pouvons remarquer que les méthodes semblent être également appropriées pour de l'argent ; en effet, quand nous avons ajouté des quantités connues d'argent et d'or à une solution, pendant nos études de séparation, nous avons pu juger, d'après la différence de poids entre le bouton-alliage et le bouton d'or, obtenu à partir du premier, que cette différence s'approche sensiblement de la quantité d'argent ajoutée à la solution. Quelques valeurs dans le Tableau III *bis* peuvent en témoigner.

Nous avons quand même fait quelques expériences isolées avec des solutions cyanurées contenant uniquement de l'argent :

a) 500 cc de solution idéale cyanurée reçurent 100 γ d'argent, provenant d'une solution de nitrate d'Ag et nous avons appliqué la méthode directe de CHIDDEY avec de la poudre de Zn.

RESULTATS : estimation au microscope : plus de 80 γ ; poids sur microbalance : 108 γ ;

b) exactement comme l'expérience antérieure, mais avec 1.000 γ d'Ag.

RESULTATS : estimation microscop. : 1.090 γ ; poids : 1100 γ

c) *expériences variées.* — Des échantillons prélevés pendant des essais de cyanuration pour contrôler la consommation des réactifs, sont tirés avec du NO_3Ag , 0,1 N. Tous ces échantillons furent réunis, donnant une solution complexe qui contenait des ions Ag^+ en quantité connue par calcul selon les titrages, des ions CN^- , des ions I^- (IK est l'indicateur du titrage), ions $\text{SO}_4^{=}$, provenant d'une détermination de l'alcalinité sur le même échantillon. Cette solution fut neutralisée et cyanurée à nouveau pour recomplexer l'argent. Le tout fut dilué jusqu'à un litre et on employa la méthode directe, obtenant, après coupellation, un bouton d'Ag qui pouvait contenir des traces insignifiantes d'or. Il pesait 1 cg et ce poids correspond au poids calculé.

Des traces d'argent furent généralement récupérées pendant le lessivage sur minéral.

Nous ajouterons qu'un bouton d'or et argent, contenant 30 % d'Ag, présente un aspect complètement argenté et, pour des quantités plus petites, le bouton, tout en étant jaune n'est pas très caractéristique, comme le sont les boutons d'or pur.

Comme tous les auteurs qui s'occupent de la méthode de CHIDDEY avec leurs modifications personnelles ne présentent pas de différences de techniques ou de principes importantes, quand il s'agit de les appliquer pour l'or ou l'argent ou les deux ensemble, nous ne voyons pas pourquoi nos méthodes, également basées sur le procédé de CHIDDEY sans en modifier le principe fondamental, n'aboutiraient pas à la même conclusion.

CHAPITRE V

CONTRIBUTION ET COMPLÉMENTS SUR LES OPÉRATIONS D'ESSAYAGE :

Scorification, coupellation, séparation des métaux,
et autres opérations qui en dépendent

Introduction.

Ces opérations sont étudiées et décrites avec détails pour des cas divers dans plusieurs livres (3) (4) (5) (6) (8) et ne présentent pas de nos jours de problèmes importants. Nous avons généralement suivi les indications de ces ouvrages. Cependant nous pouvons ajouter quelques informations, spécialement sur la séparation des métaux, où nous avons élaboré certaines modifications utiles, surtout pour tâcher de vaincre la difficulté technique qui apparaît quand il s'agit de séparer des boutons-alliage contenant uniquement quelques γ d'or. Dans ce cas, l'or est généralement obtenu, soit très divisé sans pouvoir être manipulé, soit invisible dans la solution acide employée.

*
**

Section 1. — Coupellation.

Il est très important que l'éponge soit bien sèche avant d'être coupellée pour éviter des projections qui occasionnent des pertes. La « condition-loi » qui impose que le poids de la coupelle soit égal et de préférence supérieur au poids du Pb n'est pas suffisante ; il faut également surveiller la relation entre la surface de la boule de Pb et la surface de réaction de la coupelle ; il ne convient pas non plus d'exagérer la grandeur de celle-ci, spécialement quand on espère trouver des traces d'or.

Les expériences que nous avons poursuivies pour élaborer la méthode par différence de poids permettent également de démontrer que les pertes par coupellation sont minimales et souvent négligeables. Il est possible d'obtenir et d'observer sur des coupelles de bonne qualité des boutons inférieurs à 5 gammas, mais, dans ce cas, vouloir les manipuler est un risque, et pour des boutons purs, il est plus approprié de se baser sur une estimation microscopique car l'erreur par cette méthode est également moins importante pour de telles quantités. Pour ôter des boutons minuscules de la coupelle, peu de techniques et de procédés sont mentionnés. Les livres parlent

généralement de boutons facilement manipulables, et ne conseillent pas d'opérer avec des boutons infiniment petits. En général, nous avons élaboré une technique satisfaisante applicable même à des boutons de 10 gammas. Cette technique, consiste à gratter la surface de la coupelle sur un papier blanc grand et lisse et à distinguer ce bouton parmi la poussière (parfois avec une loupe). Avec une légère friction sur le papier à l'aide du doigt, le bouton peut être séparé de ses particules adhérentes et finalement aplati avec des pinces spéciales, ce qui permet également de le nettoyer. Une nouvelle observation au microscope permet de vérifier le nettoyage.

Cette technique minutieuse est facilement réalisable avec un peu d'expérience.

*
**

Section 2. — Scorification.

Cette opération, généralement employée pour fondre les minerais et aussi par exemple du charbon activé avec de la litharge, fut surtout employée par nous pour unir plusieurs éponges, représentant des fractions d'un grand volume commun. Nous employons également cette opération pour diminuer le poids d'une éponge qui apparaît trop élevé pour la coupelle que l'on désire employer, ou pour purifier certains boutons. Pour effectuer cette purification, on emploie une éponge, libre de métaux précieux et de Zn, dans laquelle le bouton à purifier est enfoncé. Cette éponge peut être directement coupellée ou scorifiée d'abord, le tout dépendant de la quantité d'impuretés que l'on suppose présentes. On emploie communément, dans ce même but, des feuilles de Pb ou de litharge, mais nous préférons notre modification, même si elle exige une opération additionnelle, car il est difficile de trouver du Pb métallique et de la litharge complètement libres de traces d'argent — celles-ci pouvant être importantes.

Nous approuvons les auteurs qui emploient la scorification pour des éponges fragiles qui furent séparées par filtration (ce cas fut moins fréquent pour nous).

*
**

Section 3. — Séparation des métaux entre eux.

La séparation des boutons-alliage, qui est une opération étudiée par de nombreux auteurs (3) (4) (5) (6) (8) (74) peut être considérée comme résolue du point de vue technique, les conditions idéales pour qu'elle soit complète ont été trouvées. Les facteurs les plus importants sont le rapport Or/argent, l'acide et la concentration employée. Le rapport maxima accepté est $\text{Au/Ag} = 1/3$; des rapports inférieurs ne dérangent pas la séparations, mais peuvent présenter, dans certains cas, des difficultés techniques. Robert PAULIN préfère $\text{Au/Ag} = 2/5$ (a). Les acides employés

(a) Robert PAULIN, Chem. Ztg. 46 116-7 (1922).

sont généralement l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, mais la préférence est donnée au premier et la concentration optima varie d'un auteur à l'autre et dépend également du poids du bouton et du rapport Au/Ag. L'acide sulfurique est généralement employé pour les alliages contenant du platine, et certaines marches de séparation combinent l'emploi des deux acides (b).

L'appareillage employé (éprouvettes, creuset de porcelaine, etc...) joue également un rôle important (3) (4) (5). En général, la variété d'opinions entre les divers auteurs ne permet pas de conclure de manière définitive sur les concentrations optima des acides à employer et, comme ces auteurs opèrent sur des boutons contenant des quantités appréciables d'or, le problème de séparation des traces n'est pas complètement résolu.

Les concentrations fréquentes sont

$$\frac{\text{NO}_3\text{H}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{1} \frac{1}{3} \frac{1}{5} \frac{1}{6} \frac{1}{7}$$

et généralement des solutions diluées sont employées pour les alliages où le rapport Au/Ag est petit, ce qui diminue les possibilités de division de l'or.

Une séparation est bien faite quand elle est complète et que le résidu d'or est compact ou poreux, mais entier — lequel, après recuisson, reprend l'aspect métallique.

Une cause de perte est la dissolution de l'or dans les acides NO_3H , ClH , SO_4H_2 , et ceci dépend des conditions de travail et de certaines impuretés contenues dans ces acides (oxydants, ions métalliques oxydés, substances organiques) (23) (15) (85) (c) (d) (e) (f). En général, il ne faut pas exagérer l'ébullition et il faut éviter un contact trop prolongé. D'après ce résumé bibliographique, nous voyons que, quand nous ne connaissons pas le rapport Au/Ag d'un bouton-alliage et voulons obtenir une séparation complète, nous sommes souvent forcés d'allier le bouton avec une quantité additionnelle d'argent afin d'assurer un rapport Or/argent optima. Les techniques qui effectuent cette opération emploient généralement des fusions avec borax ; ces techniques sont variées. Nous en avons employé plusieurs dont quelques-unes peuvent être considérées comme des améliorations nouvelles. Nous n'optons pas pour les fusions dans des creusets où les boutons à allier sont introduits et recouverts d'une couche de fondant (borax) ; cette méthode est plus adéquate pour des boutons plus grands. Nous préférons employer une baguette de magnésie ayant une extrémité recouverte de borax en fusion sur laquelle tous les boutons à allier se

(b) TRENKER, Métallurgie 9 103-105.

(c) H. H. PORRIS, Chemistry of gold at high temperature. J. am, Chem, Soc, 40, 917-27 (1918).

(d) G. TAMMAN, BRAUNS, ZANORG ALLGEN. Chem. 200 209-31 (1931) C. A. : 26-66°.

(e) W. J. Mac CAUGHEY, Solvent effect of ferric and cupric salt solutions on gold, J. Chem. Soc. 31 1261.

(f) N. D. AVICKIEV, C. A. 3-991°.

collent facilement ; cette extrémité est ensuite maintenue sur une flamme en faisant tourner la baguette constamment. Ce procédé a pour avantage de permettre une observation facile du déroulement de l'opération sur les deux ou plusieurs boutons. On enlève facilement le bouton final par ramollissement du borax dans de l'eau chaude et le bouton est prêt pour la séparation chimique (a). Mais nous retiendrons principalement une autre modification que nous avons introduite, qui nous semble plus sûre et qui peut, dans certains cas, être à l'origine d'un gain de temps.

Le principe est le même que celui mentionné plus haut et qui consiste à enfoncer dans l'éponge, avant de coupeller, un morceau de fil d'argent pur appréciable. La coupellation se charge, en même temps de les allier et nous faisons ainsi deux opérations en une. Naturellement ce gain de temps a lieu uniquement quand on sait d'avance qu'une séparation chimique devra être effectuée, par exemple quand la solution à analyser contient également de l'argent. Malgré tout, si par manque de données préliminaires l'argent ne fut pas ajouté pendant la coupellation et s'il apparaîtrait que le bouton obtenu doit subir une séparation, l'addition d'argent pourrait se faire de la même manière par une deuxième coupellation, avec une éponge libre de métal précieux. Ce deuxième procédé, bien que plus long que la fusion sur baguette est quand même plus sûr et ne requiert aucune expérience ou habileté spéciale, à l'inverse du procédé antérieur (baguette de magnésie).

Certains auteurs, qui emploient la méthode de CHIDDEY ajoutent du nitrate d'argent à la solution, avant de procéder à la récupération (3) (4) (5) ; ceci serait une alternative, mais nous préférons notre procédé, car il ne dépend pas de la récupération de l'argent par la méthode, il peut assurer que la quantité introduite est présente et peut, dans certains cas, permettre de calculer la quantité nécessaire à employer.

Revenant à la séparation chimique des boutons-alliage et prêts pour l'opération, nous avons à résoudre un problème peu traité : la séparation des boutons contenant des traces d'or. L'obtention d'un précipité divisé dépend plutôt de la technique et de la concentration en acide nitrique ainsi que du rapport or/argent. Nous avons étudié plusieurs techniques : l'une consistant à introduire le bouton dans un creuset, à le mouiller avec une goutte de mercure et à dissoudre l'argent et le mercure avec de l'acide nitrique, de concentration variée. Le rôle du mercure serait de faciliter le contact entre le bouton et l'acide et de laisser un résidu d'or poreux mais compact. Cette technique n'est pas très satisfaisante, la séparation n'est pas toujours complète, les traces de mercure et de nitrate d'argent en solution ne sont facilement éliminées (suction avec un papier-filtre et plusieurs rinçages).

Le Tableau XII présente certains résultats où cette séparation fut pratiquée ; l'argent fut ajouté à la solution avant la récupération. Comme on pourra en juger, les résultats par pesée et polarographie sont satisfaisants ;

(a) Travaux en cours de publication BLUMBERG-FUX ALON HEITNER PASKES Israel Mining and Industry ; ISRAEL.

TABLEAU XII

Séparation des boutons-alliage contenant une quantité d'or manipulable

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES { Boutons-alliage obtenus à partir d'une solution cyanurée, Ag ajouté comme NO_3Ag avant la récupération. Au résiduel après séparation, est recuit, pesé et soumis à l'analyse polarographique.

N° (a)	Composition Bouton Alliage		Au/Ag	Procédé de séparation	Au obtenu		REMARQUES
	Au (%)	Ag (%)			Poids (%)	Polarog. (%)	
1	200	1000	1/5	Hg + NO_3H 1/1 ; creuset de porcelaine	206	216	Technique déficiente.
2	400	2000	1/5	» »	415	405	» »
3	600	3000	1/5	» »	598	—	» »
4	600	3000	1/5	NO_3H 1/3 à 1/7 Éprouvette	632	620	Technique commode.
5	600	3000	1/5	» »	638	614	» »
6	600	3000	1/5	» »	598	605	» »
7	150	750	1/5	» »	149	148	» »
8	150	750	1/5	» »	152,5	151	» »
9	150	750	1/5	» »	158,5 (b)	148	» »
10	150	750	1/5	» »	157	153	» »
11	150	600	1/4	» »	149	151	» »
12	150	450	1/3	» »	151	150	» »
13 (c)	150	> 450	< 1/3	» »	149	150	» »
14 (c)	150	> 450	< 1/5	» »	150	149	» »

(a) Les numéros (1) (2) (3) sont respectivement les numéros (10) (11) (12) du Tableau II. Les numéros (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) sont respectivement les N°s (40) (42) (44) (46) (55) (54) (53) (52) du tableau III bis.

(b) Bouton mal nettoyé.

(c) Du NO_3Ag fut ajouté à la solution pour atteindre $\text{Au/Ag} = 1/2$ pour le bouton (13) et $\text{Au/Ag} = 1/1$ pour le bouton (14) ; par fusion sur baguette de magnésie avec de l'Ag métallique, les deux rapports ci-dessus furent amenés à $\text{Au/Ag} \leq 1/3$.

mais la technique laisse à désirer, car plusieurs traitements acides doivent être pratiqués pour assurer une séparation complète.

La technique que nous avons généralement employée consiste à remplir les 2/3 d'une éprouvette avec de l'acide nitrique 1/7 et, dès que celui-ci bout à introduire le bouton en maintenant le tout à chaud sans bouillir ; la séparation est presque instantanée, le résidu d'or reste généralement aggloméré et par décantation et lavage faciles, il est nettoyé et introduit dans un creuset pour être recuit (voir tableau XII).

La difficulté rencontrée dans ce procédé concerne uniquement les cas où la quantité d'or était inférieure à 10 γ. On pouvait observer un point d'or caractéristique qui flottait ou se déposait au fond. Dans d'autres cas, cette observation était plus difficile et parfois plusieurs points noirs pouvaient apparaître. Ce fait empêche des manipulations ultérieures, c'est-à-

TABLEAU XII bis

Séparation des boutons-alliage contenant des traces d'or

DONNÉES GÉNÉRALES ET COMMUNES } Après avoir amené les boutons à un rapport $Au/Ag \leq 1/5$, les métaux furent séparés avec NO_3H 1/7 et l'ensemble ($H_2O-NO_3H-NO_3Ag-Au^0$) présenté directement à l'analyse polarographique.

N°	Volume de Solution (litres) (e)	Au introduit		Ag introduit	Estimation Polarographique Au (γ)	REMARQUES sur la séparation (d)
		Absolu γ	par litre γ			
1	0,600 ED	2	3,3	Un morceau de fil d'Ag introduit dans l'éponge libre de Zn avant de coupler. La quantité d'Ag ajoutée permet d'assurer un rapport $Au/Ag \leq 1/5$.	2,2	Après la séparation un point noir flottant (Au) est observé dans l'éprouvette.
2	0,600 ED	5	8,5		5	» »
3	0,600 ED	20	33		19	Un point noir au fond de l'éprouvette; 19 γ peuvent encore facilement être retirés et pesés, mais cette expérience sert de contrôle.
4 (a)	25 EMM	5	0,2		4,1	Idem (1) et (2).
5 (b)	25 EMM	5	0,2		4,8	» »
6 (c)	25 EMM	5	0,2		5,1	» »
7	0,600 ED	20	33	0	Micros : 18 γ Poids : 18 γ Polarog.: 19 γ	Expérience Contrôle sans addition d'Ag.
8	0,600 ED	100	166	0	Micros : 93-115 γ Poids : 104 γ Polarog.: 102 γ	Idem (7).

(a) (b) (c) Les N° (4) (5) (6) sont respectivement les N° (4) (5) (6) du Tableau XI.

(d) Techniques d'addition d'Ag expliquées Partie II, Chap. V, Section 3.

(e) ED : Solution cyanurée $\rightarrow$ eau distillée — EMM : Solution Cyanurée $\rightarrow$ eaux de la Mer Morte.

dire : décantation de la solution acide, recuisson, pesée, observation au microscope. Quand nous avons traité la détermination polarographique des boutons-alliage, nous avons conclu que la dissolution de l'or contenu dans un alliage pouvait constituer un problème, car on ne pouvait en assurer l'intégrité à cause de la présence d'Ag dans l'alliage. Mais, dans notre cas, la séparation est déjà effectuée, l'argent se trouvant à l'état ionique en solution, ne peut pas diminuer ou empêcher la dissolution de l'or. De plus, dans ces mêmes cas, la quantité d'or est si minime que la dissolution dans de l'eau régale serait pratiquement instantanée. C'est pourquoi en nous basant sur cette considération, nous avons décidé de présenter directement le contenu dans l'éprouvette de séparation, qui est constitué par une solution de $NO_3H - NO_3Ag$ et un minuscule précipité (un point d'or), à l'analyse polarographique. Pour juger des résultats, nous avons fait quelques expériences avec des quantités d'or variées de 3,3 à 33 γ/l . De plus, les expériences que nous avons effectuées avec les eaux de mer avec des concentrations de 0,2 γ par litre et qui furent estimées de la même manière et présentées dans le Tableau antérieur XI sont reproduites ici, car elles permettent également d'illustrer cette méthode. Le Tableau XII bis présente les résultats. Dans certains cas, l'argent a été ajouté avant de cou-

pellier (et pour les boutons d'eau de mer selon les besoins). Le tableau présente également deux boutons d'or pur (les N^{os} 7 et 8) comme contrôle ou essai à blanc. Les résultats sont très satisfaisants et quantitatifs.

Nous avons souligné dans l'introduction de notre exposé que nous nous proposons de récupérer l'or et de l'observer. Dans ce cas, la condition imposée ne pourrait pas être considérée comme satisfaisante.

Mais remarquons que :

1) La détermination polarographique est, dans ce cas idéal, une méthode sans interférence possible et un procédé instrumental sûr.

2) L'or fut donc récupéré et, dans certains cas, observé.

3) Le résultat d'une telle analyse pourrait nous indiquer quel volume de solution il faudrait employer pour obtenir une quantité d'or manipulable.

En général, nos modifications pour allier l'Ag et pour séparer les métaux et estimer les traces qui ne pourraient pas être mesurées ou pesées peuvent être considérées comme des améliorations utiles et ne changent pas le caractère général de la méthode de CHIDDEY, qui est une méthode de récupération.

*
**

Section 4. — Evaluation microscopique.

L'observation microscopique peut être considérée comme un test qualitatif précieux sur la pureté du bouton ; il peut indiquer également la nature des impuretés (a) (61). Les observations et erreurs éventuelles des mesures microscopiques furent traitées Partie II, Chapitre I, section 3-(2). Les boutons furent généralement considérés comme des sphères. Le diamètre est mesuré et le volume et le poids sont calculés en prenant 19,3 comme valeur de la densité de l'or (b).

*
**

Section 5. — Méthode graphique semi-quantitative pour boutons-alliage d'or et argent.

Une courbe est obtenue en indiquant en ordonnées le pourcentage d'or et en abscisses un rapport entre le poids réel du bouton et celui qu'aurait un même volume supposé d'or pur (poids fictif). On obtient le poids réel par pesée et le poids fictif par mesure microscopique.

Cette courbe peut être obtenue empiriquement en employant des boutons-alliage préparés, de forme sphérique, ou calculée (en prenant une

(a) C. A. BANNISTER, J. Chem. Met. Soc, S, Africa 14 478-83.

(b) Un tableau des poids, en fonction des divisions de l'échelle peut être préparé.

certaine liberté) sur la base d'un volume total plus ou moins égal à la somme des volumes des deux métaux purs et séparés ; cette deuxième manière est moins exacte.

Une ligne droite unissant le point 100 % d'or et le point d'abscisse 0 % d'or (rapport qui peut être exactement calculé) serait une limite inférieure ; la valeur la plus approchée de la valeur réelle se trouve sur le segment compris entre les deux points d'intersection de l'ordonnée. Une courbe plus sensible peut être construite pour les intervalles de 0 à 10 % ; elle est plus utile pour l'estimation des traces mais les erreurs sont plus grandes.

Cette méthode n'est pas correcte et peut donner des erreurs de $\pm 50\%$, souvent tolérées quand il s'agit de traces ; elles sont dues aux facteurs suivants :

a) Le bouton obtenu après coupellation n'est pas forcément une sphère parfaite et l'erreur peut difficilement être estimée ; en effet, elle n'est pas méthodique ou systématique parce que plusieurs facteurs entrent en jeu (opérateur, température du four, pourcentage d'Ag, type de coupelle, etc...).

b) Elle ne prend pas en considération l'influence d'impuretés métalliques éventuelles, même si ces éléments, autres que l'or et l'argent ne sont présents que comme traces, car elles peuvent facilement changer la forme géométrique du bouton.

c) La température considérée comme constante (ambiante) pourrait avoir une influence appréciable sur les mesures des volumes.

Cette méthode peut être considérée comme une méthode de pré-estimation et la séparation chimique s'impose pour obtenir des résultats plus exacts.

Exemple pratique (Pris dans le journal de laboratoire).

Un bouton-alliage (Au-Ag), obtenu à partir d'une solution cyanurée de lessivage sur un gravier avait au microscope un diamètre équivalent à douze divisions de l'échelle (1 divis. = 0,03 mm).

(1) *Calcul du poids comme or pur :*

$$\frac{(12 \times 0,03) 3 \times \pi}{6} \times 19,3 (\rho \text{ Au}) = 475 \gamma$$

(volume de la sphère).

(2) Poids réel (microbalance) : 375 γ

$$(3) \text{ Rapport } \frac{(2)}{(1)} = \frac{375}{475} \parallel 0,788 \gamma$$

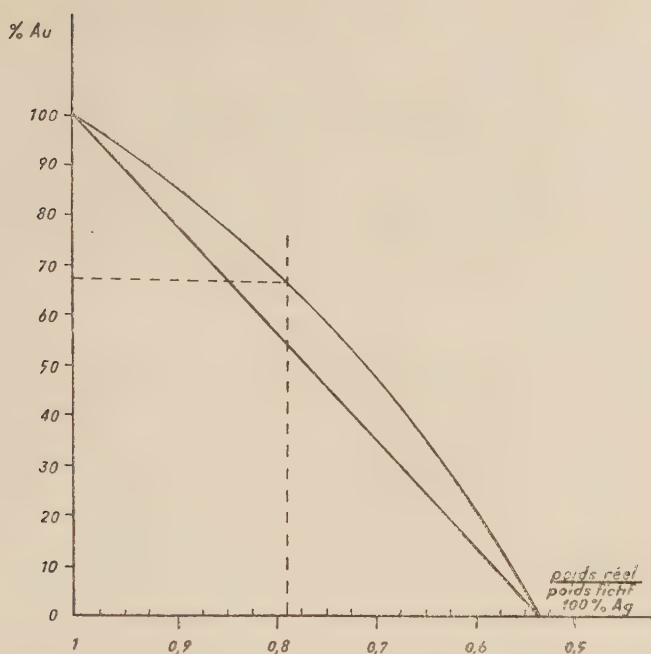
(4) % lu sur l'ordonnée (courbe supérieure) ; environ 67% (Une valeur moyenne, comprise entre 55 % et 67 % pourrait être choisie, soit 61 %).

5) *Quantité absolue d'or selon (4)*

$$375 \gamma (\text{poids réel}) \times 67\% = 251 \gamma (\text{ou } 229 \gamma \text{ avec } 61\%).$$

(6) *Quantité d'or obtenue après séparation de l'Ag : 225 γ*

Note : Les résultats généralement obtenus présentaient des différences (en %) similaires à cet exemple.



Méthode graphique pour les boutons-alliages d'Or et Argent.

*
**

Section 6. — Choix, pureté et quantité des réactifs à utiliser.

Les réactifs employés pour nos méthodes doivent être purs, c'est-à-dire ne pas contenir d'impuretés interférentes et de traces d'argent (ce qui est assez fréquent) (59).

Le cyanure préféré est le CNK, spécialement quand il s'agit de méthodes analytiques, et aussi dans l'industrie, mais, pour des raisons économiques, le CNNa est le plus employé. Les auteurs n'ont pas réussi à expliquer complètement les raisons des quelques avantages relatifs du CNK ; l'une des raisons est que l'ion Na^+ peut prendre part plus facilement à la formation de sels anhydres, hydratés ou basiques, et, comme les procédés exigent un milieu alcalin, le CO_3Na_2 étant moins soluble que le CO_3K_2 , pourrait cristalliser plus facilement. Ce problème intéresse plus particulièrement l'industrie.

Le CNNH_4 n'est presque jamais employé et moins encore dans la méthode analytique, car il se décompose avec la chaleur et des variations importantes de pH peuvent avoir lieu ainsi qu'un changement trop brusque de la concentration.

Nous avons trouvé que l'acétate de plomb ne doit pas être spécialement « pour analyse ». Un produit pur, (ne contenant pas trop d'impuretés métalliques) peut suffire.

Il convient que le zinc en poudre soit un produit « pour analyse ». Comme c'est un produit facilement oxydable, il peut contenir un pourcentage de ZnO qui peut augmenter avec le temps. Bien que le ZnO ne soit pas une interférence importante aux méthodes développées, des analyses périodiques doivent être effectuées. Nos expériences nous démontrent qu'une poudre de Zn, contenant de 6 à 8 % de ZnO, humidité normale incluse, n'exige pas d'augmenter les quantités fixées pour nos méthodes, c'est-à-dire 3 g pour des volumes ne dépassant pas le litre et 5 g pour des volumes supérieurs.

Les grains doivent avoir en moyenne moins de 43 μ , avoir un poids spécifique 7 et pouvoir passer par une maille 200 (moins 200 mesh). La finesse du grain est un facteur important pour la récupération. Ce problème fut étudié dans l'industrie (7) (a) (b) (49) (c). Certaines expériences faites avec des poudres d'origines différentes nous menèrent à cette conclusion. La préparation de suspension peut être évitée dans nos méthodes.

L'acide chlorhydrique doit surtout remplir une condition importante : l'absence d'oxydants principalement de Cl_2 et de NO_2H car les métaux précieux, déjà précipités pourraient se redissoudre appréciablement.

En général, des essais à blanc doivent être effectués chaque fois qu'une nouvelle fournée est employée, afin de constater si des traces de métaux, généralement d'Ag, ne restent pas sur la coupelle. Dans certains cas, cette donnée peut décider s'il faut rejeter les réactifs ou introduire une correction dans les résultats. Cet essai à blanc est très important quand on désire analyser et récupérer des traces.

Nos conclusions générales nous permettent d'affirmer qu'il ne faut pas attacher une importance exagérée aux quantités à employer. Toutes les quantités indiquées dans nos procédés doivent être considérées comme approximatives et peuvent être mesurées par des moyens usuels et rapides, sans précision. (Certains auteurs attachent à ce point une plus grande importance, ce qui, à notre avis n'est pas nécessaire).

Nous avons considéré comme nécessaire de réserver un chapitre exclusif aux opérations d'essayage, car elles sont intimement liées ou font partie intégrante de nos méthodes.

Note : L'appendice présente tous les détails techniques (mode opératoire, quantités de réactifs, préparatifs, etc...) des méthodes présentées avec les opérations additionnelles (scorification, coupellation, séparation, pesée, etc...).

(a) N. HERG, Zinc dust precipitation tests ; Bull. Am. Inst. Mining Eng. 1915 1507-13.

(b) A. F. BUKHARIN, C. A. 28-3695°.

(c) Yoshiki AGAWA, N. MATSMIRA C. A. 50-16-600g.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATIONS ET CYANURATION

INTRODUCTION GENERALE

Nous aborderons, dans cette partie, l'application pratique des méthodes exposées dans le chapitre antérieur.

La cyanuration fut notre procédé d'extraction pour les minerais ou matériaux solides. Une séparation nette doit être faite entre les méthodes de récupération des solutions et les méthodes d'extraction des minerais, les premières testant l'efficacité des deuxièmes.

Les méthodes analytiques étant choisies et mises au point pour des solutions provenant d'un certain minerai, le problème qui peut rester à résoudre serait de trouver les meilleures conditions de cyanuration pour ce minerai. C'est pourquoi il est difficile de généraliser le procédé de cyanuration car il peut varier selon le matériel en étude ; la grande variété des matériaux existant dans le monde tous de composition chimique et de structure physique différentes, en est la raison. Les nombreux et différents matériaux que nous avons utilisés ne nous ont pas permis dans tous les cas d'étudier à fond les conditions optima de cyanuration ; nous avons généralement procédé de façon identique pour tous nos lessivages, et notre contribution dans ce domaine est moins complète mais permet quand même d'éclaircir plusieurs aspects chimiques et techniques.

CHAPITRE I

APPLICATION DE LA MÉTHODE DE CHIDDEY AUX EAUX DE LA MER MORTE

Introduction et discussion générales.

Plusieurs chercheurs se sont préoccupés de détecter et de récupérer de l'or dans les eaux de mer, dans certains cas avec un dessein d'information pure et dans d'autres pour élaborer un procédé industriel. Plusieurs brevets existent ainsi que plusieurs informations sur les quantités possibles d'or, mais il n'existe aucun procédé industriel qui se soit révélé exploitable du point de vue économique. (10) (32) (45) (47) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (67) (69) (75) (78) (79) (87) et d'autres. En général, les brevets se basent sur l'emploi de filtres spéciaux contenant un agent précipitant, charbon activé, résines diverses, métaux (principalement le magnésium) (a) sulfures, etc... Du point de vue analytique, les méthodes de détection employées sont colorimétriques.

Les concentrations moyennes trouvées par les différents auteurs sont généralement calculées pour les endroits géographiques divers, mais peuvent varier de 0,01 à 4 mg d'or par tonne d'eau, des exceptions pouvant exister qui donnent des quantités supérieures. L'or existant dans ces eaux est généralement à l'état colloïdal.

Les travaux de F. HABER sont probablement ceux qui méritent le plus d'attention, car cet auteur a développé des méthodes analytiques qu'il effectua en partie dans des bateaux explorateurs et continua dans les laboratoires (50) (51) (69).

Le principe de sa méthode est à base de la précipitation par une floculation de SPb qui entraînerait l'or présent. La technique n'est pas facile et exige de l'expérience ; l'auteur obtient d'abord sur le bateau un bouton de Pb dans du borate de Pb contenu dans un creuset et ce dernier est apporté au laboratoire où, par une simple fusion directe avec une flamme oxydante, les scories sont réduites pour permettre l'observation d'un noyau de métaux précieux. L'estimation est faite par mesure microscopique et l'auteur tolère des erreurs variant de $\pm 20\%$ à $\pm 60\%$ selon les grandeurs des boutons.

(a) W. E. CALDWELL-KENNETH N. MAC LEOD, Determination of Au and Ag by recovery of minute amounts from solutions. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9 530-2 (1937).

En jugeant des techniques décrites par les auteurs et de leur exactitude, nous considérons que notre méthode peut présenter certains avantages.

L'indépendance trouvée entre le volume et la concentration peut nous permettre d'arriver à obtenir des quantités appréciables. Nous avons également comparé nos résultats avec des mesures colorimétriques faites par la dithizone. Remarquons également que les eaux de la Mer Morte sont probablement les eaux les plus concentrées du monde en sels variés et le fait de pouvoir appliquer notre méthode à ces eaux laisse supposer qu'il n'y aurait aucun inconvénient à les appliquer sur d'autres océans. Les résultats de quelques analyses que nous donnons ci-après peuvent être considérés comme représentatifs. (a) (b).

Poids spécifique : 1,2 g/l ; $\frac{280 \text{ g de sels}}{\text{litre}}$; 24 % $\frac{\text{poids}}{\text{poids}}$

80 g/l	ClNa	Cl-	186 g/l
12 g/l	CNK	Na-	33,8 g/l
35 g/l	Cl ₂ Ca	Mg ⁺⁺	36,9 g/l
140 g/l	Cl ₂ Mg	Ca ⁺⁺	13,2 g/l
4,5 g/l	Br ₂ Mg	K ⁺	6 g/l
1,5 g/l	SO ₄ Ca	Br-	4,31 g/l
traces	métaux divers		

Analyse d'eau de mer commune (Méditerranée, Côte Israélienne) :

Cl-	19 g/l
Na	10,5 g/l
Mg	1,3 g/l
Ca	0,4 g/l
K	0,38 g/l
Br	0,065 g/l
SO ₄ =	0,88 g/l
I	0,00005 g/l
métaux divers	traces

En comparant les analyses d'eaux de mer commune avec celles des eaux de la Mer Morte, on constate que, dans celles-ci, la concentration en sels est considérablement supérieure. Les solutions cyanurées de lessivage, qui peuvent également contenir ces mêmes ions peuvent être considérées comme des solutions très diluées quand on les compare aux eaux de mer. C'est pourquoi, le fait de pouvoir employer aisément la méthode de CHIDDEY sur ces eaux ouvre un nouveau champ d'application.

Nous voulons rappeler que notre but ne consiste pas spécialement à rechercher de l'or dans les eaux de la Mer Morte ou autres eaux naturelles, mais plutôt à faire une étude d'application de notre méthode.

L'existence de traces était déjà soupçonnée par des tests antérieurs faits par d'autres méthodes.

(a) M. R. BLOCH « Natural resources of the Dead Sea » Israel Economic Forum, 3 Vol., 6 mars 1954.

(b) Israel Mining and Industries, Laboratoire analytique, HAIFA, ISRAEL.

Procédés, considérations théoriques correspondantes et expériences.

1) *Les expériences que nous avons effectuées et déjà présentées dans la 2^e Partie, tableau VIII : (14) (15) (16) (17), tableau IX : (5) (7) (8) (9) (10), tableau XI : (2) (3) (4) (5) (6) et tableau XII, où nous avons ajouté des quantités connues d'or, peuvent également être incluses ici. Dans ces expériences, de très petites quantités d'or furent souvent ajoutées à de grands volumes et les résultats de récupération furent quantitatifs. Des considérations théoriques et pratiques permettent d'assurer qu'ayant récupéré totalement l'or introduit, il n'y a aucune raison pour que l'or originellement présent ne soit pas récupéré car il doit se trouver sous la forme de complexe cyanuré.*

L'or colloïdal est facilement dissous par l'action des cyanures et se transforme en complexe (65) c'est pourquoi, dans le cas où il y aurait de l'or en quantité appréciable dans les échantillons employés pour étudier le développement des méthodes, il n'y aurait presque aucune raison pour qu'on ne récupère pas cet or en même temps que la quantité introduite. On aurait obtenu une quantité plus élevée et on aurait pu calculer par différence l'or originel. En supposant que les eaux de mer contiennent des interférences d'ordre chimique pour la méthode de CHIDDEY, c'est-à-dire pour la récupération, nous ne voyons pas pourquoi ces mêmes interférences n'auraient pas nui à la récupération de l'or introduit. S'il y avait des interférences s'opposant à la dissolution de l'or par le cyanure, l'or introduit (Au^{+1}) n'aurait pas dû se complexer et aurait dû se réduire avant l'addition du Zn ; il n'aurait été que collecté partiellement par l'éponge. En général, les interférences qui peuvent exister dans les eaux ne peuvent pas toujours être comparées à celles que contiennent les minerais, car, dans ce dernier cas, l'or n'est pas encore en solution et peut se trouver occlus de telle façon que la solution cyanurée de lessivage ne parvienne pas à le mouiller.

C'est pourquoi, nous ne doutons pas de pouvoir récupérer l'or présent dans les eaux naturelles, le tout consistant à prendre un échantillon qui permettrait d'obtenir une quantité mesurable par nos méthodes d'estimation. De plus, comme l'or additionné provient d'un volume de solution standard, une simple erreur de lecture volumétrique peut engendrer une erreur qui représenterait une quantité absolue d'or beaucoup plus grande que celle que l'échantillon contenait à l'origine.

Un autre fait qui permet de confirmer nos hypothèses est qu'il existe certains brevets industriels (dont on utilise actuellement les procédés dans certaines usines) où l'eau de mer est employée avec succès pour le lessivage cyanuré. Ensuite, ces brevets emploient également le zinc comme agent précipitant (72).

Les méthodes employées pour ces expériences furent principalement : méthode des éponges préalablement préparées et méthode directe générale modifiée, toutes deux avec la technique élaborée pour de grands volumes (séparation en fractions). Dans presque tous les cas, des traces d'argent

furent trouvées qui peuvent s'estimer à quelques gammas (moins de 10) pour des volumes de 25 litres.

En résumé, ce groupe d'expériences avec l'or additionnel ne nous a pas permis de découvrir de l'or dans les échantillons traités, mais nous permet d'affirmer que s'il existe, nous l'avons récupéré et qu'il n'était pas en quantité suffisante dans les volumes choisis pour que nous puissions l'estimer.

2) Expériences effectuées sans addition de solution standard de métaux précieux.

Plusieurs échantillons de 25 l. provenant de divers endroits de la côte israélienne, pris à différentes époques de l'année, furent analysés par notre méthode directe générale modifiée et permirent d'obtenir facilement de minuscules boutons-alliage or-argent dont les résultats varièrent entre 0 et moins de 1 γ . Ces résultats sont plus ou moins en concordance avec des essais faits avec de la dithizone et parfois avec du charbon activé (absorption, méthode qui laisse plus à désirer) ; ces nombreuses expériences ne méritent pas de faire l'objet d'un nouveau tableau, car elles sont toutes identiques et n'ont pas présenté du point de vue technique, qui nous intéresse ici, des différences appréciables. Parmi quelques observations importantes, citons que, pour transformer l'échantillon d'eau de mer ou d'une eau naturelle quelconque en solution cyanurée, il convient de ne pas exagérer l'alcalinité. Nous avons généralement procédé avec un indicateur (phénol-phtaléine) et nous avons remplacé le CaO par une solution de NaOH ou de KOH sans excès. Dans le cas où l'on désirerait filtrer l'échantillon avant de procéder à l'analyse, nous recommandons de le faire après la transformation en solution cyanurée, afin d'éviter des réductions et des pertes éventuelles du métal par des facteurs inconnus.

3) Certaines expériences furent pratiquées dans le but de s'approcher du procédé de cyanuration.

Ce procédé qui a pour but de complexer l'or présent dans les dits minerais par des cyanures, nécessite des conditions fondamentales, l'une d'elles étant la présence d'oxygène en quantité déterminée. C'est pourquoi, pour éclaircir les doutes possibles, nous avons voulu traiter les eaux de la Mer Morte comme un minerai. Dans ce but, après l'introduction des cyanures, nous avons agité, pendant un temps déterminé et insufflé des courants d'air dans la solution, comme pratiqué pour les minerais. Parallèlement, la récupération fut faite sur des échantillons identiques mais sans cette variante. Les résultats furent égaux et nous avons obtenu des traces d'or, lesquelles, estimées au polarographe, ne présentaient pas de valeur numérique différente. Ces expériences peuvent donc nous assurer que l'or présent est presque instantanément complexé, sans besoin de recourir aux techniques de cyanuration.

4) *Quelques échantillons*, qui avaient donné par amalgamation et par dithizone des valeurs d'environ 4 γ /l. donnèrent par la méthode de différence de poids des valeurs similaires.

Ceci est un exemple qui permet de considérer la méthode par différence de poids, comme alternative, dans le cas où de grands volumes ne seraient pas disponibles. Sur un autre échantillon, supposé contenir 1 γ /l. (nous ne pouvions disposer que de 5 l.), le même procédé fut employé en utilisant un bouton de 53 γ et nous avons pu obtenir un bouton final de 57,5 γ , qui apparut être d'or pur ; la différence de 4,5 γ est un résultat satisfaisant et qui confirme les tests colorimétriques préliminaires.

CONCLUSIONS. — Nous avons souvent comparé nos résultats avec les résultats obtenus par les méthodes à base de charbon activé (a) (b).

Du point de vue technique, notre méthode semble supérieure, surtout pour l'application à de grands volumes ; elle exige moins d'opérations et a donné de meilleurs résultats. Le charbon activé est une bonne méthode pour des solutions acides et peut même permettre la détection de traces (c).

Des considérations similaires peuvent être faites sur les méthodes d'amalgamation et de la dithizone (d), malgré leur grande sensibilité.

En résumé, la méthode de CHIDDEY, comme nous la présentons, est une méthode facilement applicable pour les eaux de mer et permet de détecter des traces, le tout dépendant du choix de la technique employée et du volume d'échantillons disponibles.

Suggestions.

En nous basant sur les méthodes employées pendant les explorations marines HABER (50) (51) où la détermination est effectuée sur le bateau et complétée au laboratoire, nous nous permettons de suggérer l'emploi de nos méthodes, soit la méthode « directe générale modifiée », soit la méthode des « éponges préalablement préparées » ; ces éponges pourraient être préparées d'avance au laboratoire et conservées sous eau ou même préparées à bord. Après la récupération, elles seraient apportées au laboratoire pour être coupellées et estimées. En comparaison de la méthode de HABER, nous trouvons que nos suggestions sont facilement réalisables à bord et exigent un équipement moins développé et moins d'opérations. Nous pourrions uniquement reprocher à notre méthode l'emploi de cyanure dont la manipulation exige des précautions particulières.

(a) ALON-HEITNER-PASHKES, travaux en cours de publication. Israel Mining and Industries, ISRAEL.

(b) BLUMBERG-FUX, travaux en cours de publication. Israel Mining and Industries, ISRAEL.

(c) Ces méthodes consistent à agiter un volume déterminé avec une quantité de charbon, — l'échantillon peut avoir subi un pré-traitement, par exemple avoir été acidifié. Le charbon est séparé par filtration, scorifié avec de la litharge et coupellé ; un avantage possible, le charbon ne récupère pas l'Ag ; mais cet avantage est relatif car la litharge en contient. Des procédés également essayés par circulation et recyclage de grands volumes à travers une suspension de charbon paraissent encombrants et n'améliorent pas les résultats.

(d) V. P. SOKOLOFF-SEROUSI-BETH-HALACHMI. Travaux non publiés. Israel Mining and Industries, ISRAEL.

CHAPITRE II

APPLICATION SUR LES EAUX DE SOURCE

Les problèmes techniques et chimiques que posent les eaux de source en Israël sont semblables à ceux que posent les eaux de la Mer Morte, avec la différence que nous pouvons les considérer comme plus diluées et possédant un nombre de constituants plus restreint. Toutes les méthodes furent essayées et les plus appropriées furent celles des éponges préalablement préparées et surtout la méthode directe générale modifiée.

On récupéra principalement des traces d'Ag et, dans certains cas, quelques traces insignifiantes d'or. Des quantités minimales et connues d'or ajoutées à certains échantillons furent toujours récupérées, ce qui prouve l'efficacité de la méthode dans le milieu.

En conclusion, nos méthodes peuvent être appliquées sur les eaux de source. Les résultats furent généralement en accord avec d'autres tests effectués sur les mêmes échantillons.

CHAPITRE III

APPLICATIONS SUR MINERAIS - CYANURATION

Section 1. — Considérations générales et résumé des études déjà entreprises sur la question.

Le procédé de cyanuration en laboratoire vise généralement à étudier les conditions optima d'extraction, surtout dans un intérêt industriel. Les analyses pratiquées pour évaluer la quantité de métaux précieux dans des minerais ne sont généralement pas faites par voie humide (extraction par cyanuration ou acide (eau régale)).

Les méthodes d'essayage sont les plus employées ; le procédé de cyanuration est le procédé industriel universel ; la méthode de CHIDDEY est une des méthodes analytiques spécialement créées pour les solutions de lessivage obtenues sur minerai aurifère. Le Zn en premier lieu, le charbon activé et les métaux divers (Mg, alliages divers de Zn, amalgames, etc...) sont les précipitants communément employés dans l'industrie pour les solutions de lessivage (7) (8) (9) (11) (14) (19) (21) (31) (37) (49) (82) (88). La méthode analytique choisie doit pouvoir informer sur le rendement de l'extraction qui est calculé généralement d'après l'analyse effectuée sur le minerai par une méthode d'essayage. La cyanuration est basée sur la réaction suivante :

$$4 \text{ Au} + 8 \text{ NaCN} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ NaAu(CN)}_2 + 4 \text{ NaOH} \text{ (équation d'ELSNER).}$$

Il existe d'autres équations (a), mais celle-ci est la plus acceptée. Le mécanisme et la cinétique de cette réaction furent étudiés par de nombreux auteurs (7) (9 bis) (35) (48) (62) (64) (65) (66) (73) (81) (83) (84) (86) et, pour résumer leurs conclusions, citons que la dissolution de l'or est un procédé électrochimique ou un phénomène comparable à la corrosion. La vitesse de dissolution dépend de la vitesse de diffusion de l'oxygène dissous ou du cyanure vers la surface métallique qui dépend de leurs concentrations respectives. La présence d'oxygène est indispensable ; les conditions optima ont été étudiées, ainsi que les températures, etc...

Pour les minerais, d'autres facteurs entrent également en jeu, tels que :

(a) Min. Ind. (1892) 1, 239. Ztsch. Angew. Chem. (1896) 583-7.

- composition chimique,
- interférences,
- tamisage,
- rapports : $\frac{\text{poids du minerai}}{\text{volume de solution}}$,
- facteurs temps, etc...

Du point de vue industriel, il faut encore ajouter les moyens pour éliminer les interférences par addition de produits divers, pré-traitement ou concentration d'un minerai (flottation, grillage, etc...). Nous voyons par ceci que, si les problèmes peuvent être généralisés, les procédés ne peuvent pas l'être ; en effet, chaque minerai pose un problème particulier qui dépend des conditions locales. De là, l'origine d'une énorme quantité de brevets et ouvrages sur la question.

La variété des matériaux israéliens sur lesquels nous avons pratiqué nos expériences n'a pas pu permettre dans tous les cas une étude des conditions optima de cyanuration parce que nous voulions obtenir une information générale sur les possibilités de l'extraction et sur la teneur en métal précieux. Selon cette information, une sélection serait faite pour approfondir l'étude des conditions optima.

L'information la plus intéressante pour cet exposé est la suivante : étant donnée leur composition assez différente et beaucoup plus pauvre que celle des solutions industrielles, les solutions de lessivage obtenues peuvent être analysées par les méthodes que nous avons développées. Ces solutions de lessivage ont permis d'étudier l'élimination des interférences, question déjà traitée. Notre contribution à la cyanuration est limitée, mais le procédé employé peut être utile pour les laboratoires non spécialisés qui voudraient entreprendre des essais préliminaires.

**

Section 2. — Procédé de cyanuration employé en laboratoire (a).

Nous avons suivi fondamentalement le procédé indiqué par DORR et BOSQUI (7), avec des différences techniques appropriées aux conditions locales. Ce procédé consiste à créer une suspension du minerai dans une solution cyanurée alcaline pendant un temps fixé (généralement 24 h.) sans interruption. On prélève périodiquement des échantillons que l'on filtre pour estimer, par des méthodes analytiques courantes, la consommation de cyanure et de CaO. On ramène ensuite la solution à sa concentration et à son volume primitifs (en tenant compte du volume d'échantillon prélevé). L'appareil d'agitation employé par DORR et BOSQUI n'oblige pas d'interrompre longtemps l'agitation pour le prélèvement des échantillons, ce qui permet de considérer la durée totale de l'opération

(a) Félix GRYNBAUM, Technique for cyanidation of ores, Israel Mining and Industries, ISRAEL.

comme une durée d'agitation, sans commettre d'erreur importante. On sépare ensuite la gangue par filtration et on analyse la solution obtenue par une méthode appropriée (méthode de CHIDDEY). Le minerai doit subir un essai préliminaire appelé « besoin de chaux », qui est la quantité de chaux nécessaire pour neutraliser l'acidité possible du minerai pendant la première heure d'agitation (le premier échantillon est généralement prélevé après la première heure). Cette quantité trouvée est ajoutée en excès à la quantité de chaux déjà présente dans la solution. La demande en chaux est calculée sur un échantillon séparé, suspendu dans un volume déterminé d'eau contenant une quantité connue de chaux supposée en excès, le tout agité une heure ; un volume de solution limpide est prélevé, le CaO est déterminé et, par différence, le CaO consommé par le minerai est calculé ; la chaux appartenant à la solution cyanurée et dont la concentration fixée n'inclut pas la quantité de chaux équivalente à la demande, est appelée « *alcalinité protectrice* » car elle empêche une consommation ou destruction du cyanure par divers facteurs (évaporation, décomposition, etc...). C'est cette alcalinité protectrice que l'on tâche de conserver au long du procédé.

Conditions généralement appliquées.

Concentration de la solution CNK- CaO :
respectivement 0,0663 % et 0,025 %.

Demande de chaux du minerai : doit être déterminée pour chaque cas.

Rapport $\frac{\text{minerai}}{\text{solution}} = \frac{1}{2,5}$ (poids/poids) (400 g. de minerai et 1 litre de solution sont généralement retenus). La densité de la solution peut être considérée comme égale à 1, sans commettre d'erreur appréciable, surtout avant son emploi.

Conditions variables.

Temps d'agitation, grandeur des particules, addition de réactifs divers comme catalyseurs éventuels ou agents freineurs des interférences, température. (Expérience à chaud peu employée dans la pratique).

Les conditions énumérées plus haut peuvent également être prises comme des variables, en fonction de l'extraction.

Méthode analytique.

Pour le cyanure (méthode LIEBIG), titrage avec du nitrate d'Ag et du IK comme indicateur.

Pour l'alcalinité protectrice, titrage avec acide sulfurique et phénol-

phtaléine comme indicateur. Cette analyse peut être faite après l'analyse du cyanure sur le même échantillon (a).

Résultats généralement présentés.

— *Conditions de l'expérience* : pourcentage de la solution cyanurée alcaline, demande de chaux du minerai, temps de contact, volume et pression de l'air insufflé (l'agitateur de DORR et BOSQUI évite l'emploi d'insufflation d'air),

rapport $\frac{\text{minerai}}{\text{solution}}$, certaines propriétés du minerai, (maille...).

— *Consommation totale du cyanure et du CaO* (exprimée en g/ton).

— *Quantités de métaux précieux* : généralement exprimées en p.p.m.

Considérations techniques.

L'agitateur spécial, indiqué par DORR et BOSQUI permet un bon contact entre l'air et la solution et le renouvellement de l'air est effectué indirectement pendant le prélèvement des échantillons. Au lieu d'employer cet agitateur nous avons utilisé l'agitation mécanique (moteur électrique) et insufflé de l'air. Le prélèvement des échantillons se faisait en permettant à la suspension de sédimenter. On prélevait au moyen d'une pipette un certain volume de la solution limpide qui surnageait. La filtration d'échantillons se faisait seulement dans certains cas extrêmes, comme par exemple une sédimentation trop lente, une formation d'écume, etc...

Le schéma qui suit présente l'équipement utilisé et nous permet de travailler en série. L'appareil comporte sur une bouteille d'1 litre, le réacteur, fermé par un bouchon qui présente trois orifices : un central pour un agitateur, un autre pour l'introduction de l'air et le troisième, qui communique à une cheminée, pour l'échappement des gaz. Le volume d'air est contrôlé par un débitmètre calibré et la pression par un manomètre. Des connections diverses permettent d'installer plusieurs réacteurs qui peuvent être réglés indépendamment l'un de l'autre, tout en employant une source commune d'air. L'appareil, ainsi installé, permet soit de travailler en série, soit d'étudier simultanément l'influence de changements de conditions. Comme nos solutions étaient généralement pauvres, nous avons cyanuré en même temps trois portions identiques et réuni les solutions. Nous avons également séparé la solution de sa gangue par décantation (avec siphon autant que possible).

La comparaison de cette technique avec celle de DORR et BOSQUI montre que la consommation de réactif est supérieure à cause du courant d'air et d'une agitation plus énergique et que l'opération requiert un temps

(a) Ces méthodes peuvent différer si certaines interférences sont passées en solution.

a	b	c	d	e	f
	ÉCHANTILLON ET TAMISAGE	TECHNIQUE D'EXTRACTION	TEMPS TOTAL DE CONTACT (heures)	TEMPS D'AGI- TATION en h. (pas contin.)	CONSUM. CNK. gram. ton.
A/1 (1)	I (-40)	sur 400 g minéral sans aération.	24	8	417
A/2 (2)	I (-40)	sur 400 g minéral sans aération.	51	15,30	72,5
A/3 (3)	I (-40)	sur 400 g minéral sans aération.	95	20	321
A/4 (4)	I (-40)	sur 400 g sans aération.	75	20	non observé
A/5 (5)	I (-40)	sur 400 g avec aération.	75	20	180
A/6 (6)	I (-150)	Comme (5), avec des ma- tériaux plus fins (-150).	52	17,5	548,75
A/7 (7)	IIa après lissage de 6 h. et sépar. des fins	Cyanuration sur 3 portions de 400 g à la fois. Les sol. jointes après l'ex- traction.	48	17	133
FP1 (8)	IIa après un lissage de 6 h. et sépar. des fins	Percolation sur 200 g avec 500 cc de solution.	8 cycles environ 20 min. chacun	—	pas déterminé
A/8 (9)	IIb après un lissage de 24 h. et sépar. des fins	Cyanuration, 3 portions de 400 g, les solut. jointes après l'extract.	48	17	150,3
EP 2 (10)	IIb après un lissage de 24 h. et sépar. des fins	Percolation sur 200 g avec 500 cc de solution.	8 cycles environ 20 min. chacun	—	pas déterminé
A/9 (11)	Fraction fine de IIb	Cyanuration sans réglage sur 30 g.	48	19	impos. de dét.
A/10 (12)	II (-10+20)	Cyanuration sur 3 portions de 400 cc, les solutions jointes après l'extract.	48	17	37
FP3 (13)	II (-10+20)	Percolation sur 200 g minéral avec 500 cc sol.	8 cycles environ 20 min. chacun	—	pas déterminé
FP4 (14)	II (-10+20)	Percolation sans recycler.	8 port. de sol. fraîche 500 cc chacune	—	pas déterminé

La colonne (a) indique le N° de l'expérience selon le code de laboratoire et le N° d'ordre.

La colonne (b) : le N° 1 indique que les expériences ont été faites sur des échantillons provenant d'une fraction appelée I. Les N° () sont les données de tamisage. Certains pré-traitements sont également indiqués dans cette colonne.

La colonne (c) indique le procédé d'extraction résumé.

La colonne (f) indique la méthode pour l'analyse des solutions. Certains boutons obtenus purs furent quand même soumis au procédé de séparation avec l'acide nitrique (boutons (8) (9) (10)).

h			i	j	k
I R			MÉTHODE DE RÉCUPÉRATION DE LA SOLUTION	ÉVALUATION ET COMPARAISON	P P M Données de base 1-6 ppm d'après tests dithiz-amalg.
Donnée (m.)	I h	Volume total			
—	—	—	Pièces de Zn + ClH ; fusion au borax.	Polarog. : nulle Zn : » Fusion : » (essai s/minerais)	pas détecté
—	—	—	Pièces de Zn + ClH ; fusion.	Polarog. 2,9 % / 100 cc sol : 1 lit. sol = 320 g minéral ; Zn (fusion borax) : douteuse.	0,09 (polarog.)
—	—	—	Pièces de Zn + ClH ; fusion.	Polarog. 3,6 % / 50 cc sol ; 1 lit. sol = 400 g mi- néral.	0,2 (polarog.)
—	—	—	Polarog. seulement.	Polarog. sur 100 cc : ~ 8 % ; 1 lit. = 400 g min.	0,2 (polarog.)
4	5,6	112 litres 20 heures	Polarog. poudre de Zn sous vide.	Polarog. sur 100 cc : 24 % 1 lit. = environ 400 g minéral ; poudre Zn + ClH + incinération : pas détectée.	0,5-0,7 (polarog.)
1	11	192 litres 17,30 heures	CHIDDEY sur 2 portions (2 boutons blancs obte- nus soumis à l'analyse polarog.).	Polarog. Poids bouton (500 cc de 200 g min.) : 17 % Bouton de 300 cc (132 g min.) : 9 %	0,05-0,07 (polarog. sur bouton après récupération)
1	12	214 litres	CHIDDEY sur 2.700 cc (1.018 g min.) : bouton d'or caract. avant et après séparation avec NO ₂ H.	Poids bouton : 5,626 mg. Perte après séparat. 10 %.	0,7-1,4 ppm (essai au feu) ; 5 ppm (cyan.) ; 0,5-0,9 ppm (abs. char- bon activé).
—	—	—	CHIDDEY sur 750 cc de sol = 1.200 g min. : beau bouton jaune d'or carac- téristique.	Poids du bouton : 1,705 mg ; en tenant compte de 10 % de pertes par séparation : 1,535 mg.	Feu : 0,7-1,4. Percolation : 5 Absorption charbon activé : 0,5-0,9.
1	12	214 litres	CHIDDEY sur 2.700 cc (1.080 g min.) : bouton d'or caract. av. et ap. la séparation avec NO ₂ H.	Poids du bouton : 1,227 mg. Perte : 10 % après sépa- ration.	Cyan. : 1 Amalg. : 0,8 Abs. char. act. : 1 ppm.
—	—	—	CHIDDEY sur la solution totale obtenue : 250 cc, (env. 200 g min.) : bouton d'or caract.	Poids du bouton : 250 gammas - 10 % pertes par séparat = 225 %.	1 ppm
—	?	?	CHIDDEY sur le volume total, inclus eaux de lavage.	Mesure d'un bouton blanc métallique minuscule : 18 %.	Traces possibles.
—	13	221 litres	CHIDDEY sur le volume total 2.500 cc : bout. argenté obtenu.	Mesure du bouton argenté métallique minuscule : 37 %.	» »
—	—	—	CHIDDEY sur la solution totale : bout. blanc mi- nuscule.	Des traces visibles sous le microscope.	Traces
—	—	—	CHIDDEY.	» »	»

La colonne (j) permet de comparer les méthodes analytiques. Le mot fusion, dans cette colonne, est le résultat de l'opération d'essai faite directement sur le minéral, 10 % des poids du bouton sont attribués à la présence d'impuretés (valeur exagérée) (a).

La colonne (k) indique les résultats en ppm et par différentes méthodes appliquées.

À où le lecteur trouvera : absorption charbon activé, il faut sous-entendre une extrac-
tion (eau régale ou autre) antérieurement effectuée sur le minéral.

On calcule la quantité de minéral correspondant aux volumes de solution prélevés
pour l'analyse. Les mesures microscopiques des boutons argentés ont été faites en les
posant comme or pur.

supérieur, si l'on veut arriver à agiter pendant une durée égale à celle que préconisent DORR et BOSQUI (24 h.). Par contre, nous évitons généralement la filtration d'échantillons et de la gangue et notre procédé s'apparente davantage à un procédé industriel, ce qui peut être avantageux. Notre technique peut être employée avec satisfaction, principalement avant d'envisager un équipement plus spécialisé.

Note : Dans l'appendice nous présentons un exemple pratique qui sert d'illustration à nos calculs.

*
**

Section 3. — Cyanuration de minerais divers (non israéliens).

Sous-Section 1 : Matériaux appelés "C" (a).

Ces matériaux sont la gangue d'un gravier aurifère obtenu après la cyanuration. Cette gangue contient encore environ 2 ou plus p.p.m. Ces matériaux ont été employés pour étudier et comparer les différentes techniques, car ils se rapprochent d'un gravier israélien. Et, comme la quantité d'or des matériaux C était connue, nous pouvions ainsi juger les résultats et étudier les conditions optima d'une extraction complète. La richesse en or de ce minerai est suffisante pour ne pas devoir envisager l'utilisation de la méthode analytique pour grands volumes de solution. Le procédé de cyanuration employé est identique à celui que nous avons décrit. Ces matériaux furent étudiés en fonction des dimensions du grain, les autres facteurs restant les mêmes pour chaque échantillon.

Conclusions.

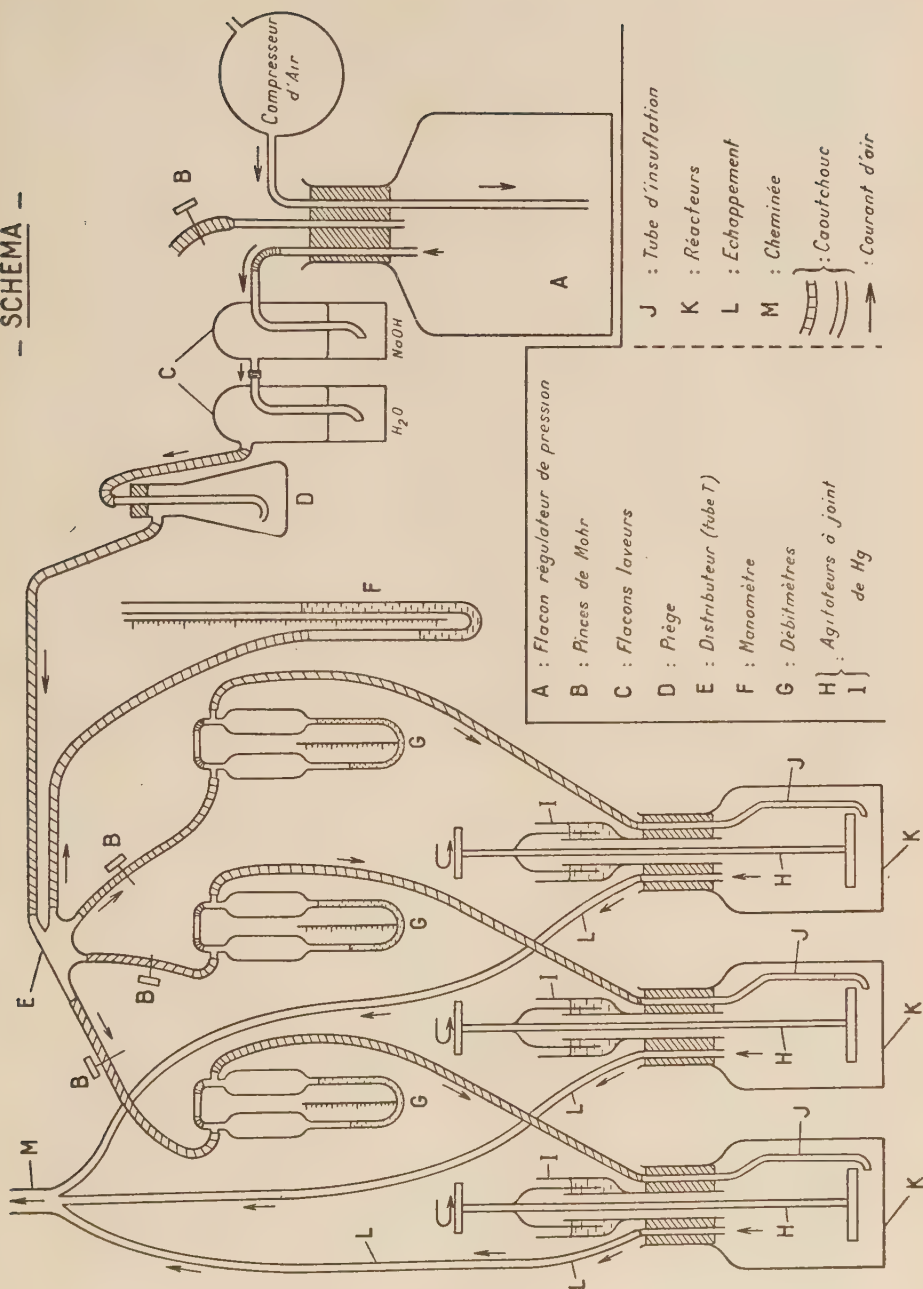
Un grain passant dans un tamis à maille — 100 donne des résultats optima, et une division plus fine du grain n'est pas nécessaire. On effectua des expériences en fonction du temps tout en maintenant constantes les autres conditions.

Ces expériences démontrèrent que, pour ce matériel, une durée totale d'agitation de 15 heures donne un rendement légèrement supérieur à celui d'une agitation de 9 heures. Une autre expérience, également avec une agitation de 15 heures, mais avec un temps total de contact d'environ 30 h. (à cause d'une interruption nocturne), n'améliorera pas non plus l'extraction. Cette dernière expérience peut aussi prouver qu'en supposant l'existence d'une reprécipitation partielle du métal dissout, cette reprécipitation serait instantanée ou aurait lieu pendant les 9 premières heures.

Les boutons obtenus étaient argentés et les matériaux furent estimés

(a) Il ne nous est pas possible de révéler le nom et l'origine de ces matériaux.

— SCHÉMA —



entre 1,8 et 2,3 p.p.m. Les métaux précieux des matériaux C semblèrent répartis de façon homogène. Ceci fut une des différences rencontrées avec le matériel israélien considéré comme similaire. Remarquons qu'un broyage et mélange parfaits ne sont pas toujours des opérations suffisantes pour obtenir une fraction homogène par rapport aux métaux précieux. Une occlusion éventuelle des métaux dans certains grains n'est pas toujours évitée.

Les matériaux « C » donnèrent des solutions cyanurées similaires aux solutions cyanurées industrielles généralement obtenues mais probablement plus pauvres, ce qui nous permit d'avoir un milieu classique pour étudier le développement des techniques. Certaines expériences faites avec des quantités d'or ajoutées donnèrent des quantités notablement supérieures et la différence fut plus ou moins égale aux quantités obtenues dans les expériences qui ne comportaient pas d'addition d'or. Ceci prouve l'efficacité de la méthode analytique. Nos résultats étaient généralement similaires aux résultats obtenus par extraction acide et charbon activé, amalgamation et dithizone. Les solutions cyanurées obtenues furent également analysées au polarographe, mais, n'étant pas des solutions idéales pour cette méthode, elles donnèrent des résultats soit douteux, soit de beaucoup inférieurs aux poids et boutons obtenus par la méthode de CHIDDEY sur le même échantillon. On procéda ensuite à la vérification de la pureté de ces boutons par analyse polarographique et l'on obtint des résultats concordants. Ceci est une preuve à l'appui de ce que nous avons soutenu, c'est-à-dire que les méthodes instrumentales n'étaient pas toujours applicables sur des solutions obtenues dans la pratique, mais qu'elles l'étaient, avec une grande sensibilité et exactitude, sur des solutions idéales, préparées par dissolution en milieu acide du bouton d'or pur obtenu par la méthode de CHIDDEY.

En résumé, ces expériences ont servi pour justifier et résoudre nos hypothèses et à prouver nos conclusions tirées d'expériences faites sur des solutions idéales.

Sous-Section 2 : Matériaux appelés "K" (a) (b).

Ces matériaux reçus, appelés K1 (terre de foulon), K5 (argile), K6 (calcaire-argile) ne sont pas des matériaux idéaux et semblables aux minerais communs au procédé de cyanuration, spécialement du point de vue technique. Les interférences d'ordre chimique peuvent être considérées comme insignifiantes ; ce n'est que le comportement physique du matériel qui dérange, comme par exemple : la formation d'écume, la fragilité des grains, une sédimentation lente ou presque nulle des gangues, une filtration trouble et lente, etc... Le contrôle normal du procédé de cyanuration ne peut pas toujours être effectué et l'application de la méthode de CHID-

(a) Félix GRYNBAUM : Summary of cyanidation ; experiments done on materials K1, K5 and K6. Israel mining and Industry. ISRAEL.

(b) Il ne nous est pas possible de révéler le nom et l'origine de ces matériaux.

TABLEAU XIII

CYANURATION DES MATÉRIAUX ÉTRANGERS, K ₁ , K ₂ , K ₃ — ESSAIS PRÉLIMINAIRES			
MATÉRIAUX	K ₁ (TERRE DE FOULON)	K ₂ (SURCHARGE 1)	K ₃ (SURCHARGE 2).
SOLUTION LESSIVANTE	SOLUTION CONTENANT	ENVIRON 0,0663 % CNK ET 0,025 % CaO.	
RAPPORT SOLUTION MINÉRAI	400 g. de MINÉRAI et	1 LITRE DE SOLUTION.	
DEMANDE DU MINÉRAI EN CHAUX	IMPOSSIBILITÉ DE DÉTERMINATION CORRECTE	4,38 g CaO/kg minéral (probablement moins).	4,26 g CaO/kg minéral.
CONSOMMATION DE CHAUX	11,45 g CaO/kg minéral Différence entre le total ajouté et la quantité finalement trouvée (pas de valeurs intermédiaires). - Concentration de la solution finale : environ 0,18 g/l CaO - impossibilité technique de prélever des échantillons.	4,694 g CaO/kg minéral (pendant l'essai, la concentration fut un peu plus forte).	6,37 g CaO/kg minéral.
CONSOMMATION DE CNK	2,965 g CNK/kg minéral Valeur approximative en raison de tirages défectueux - manque de réglages intermédiaires, Concentration finale de la solution 0,465 g/l CNK.	0,51 g CNK/kg minéral.	1,167 g CNK/kg minéral.
DÉBIT D'AIR (1 atm. 20°C)	13 l/h (198 l. passés).	26 l/h (460 l. passés).	26 l/h (410 l. passés).
TEMPS D'AGITATION (n-contin.)	15,15 heures.	17,45 heures.	15,40 heures.
TEMPS TOTAL DE CONTACT	30,30 heures.	50,00 heures.	48,00 heures.
RÉCUPÉRATION SUR 200 g. MIN. (500 cc sol). MÉTHODE DE CHIDDEY MODIFIÉE	Bouton, pâle, jaunâtre. Poids : 262 g (après séparation). Essai polarog. : 250 g or. Récupération : 1,25 ppm or.	Bouton : blanc argenté. Poids : 143 g. Séparation laite avec NO ₃ H à chaud donnant un infime résidu jaune après recuison. Récupération : environ 0,7 ppm Ag.	Bouton : blanc argenté. Poids : 358 g. Séparation laite avec NO ₃ H à chaud, donnant un infime résidu jaune après recuison. Récupération : environ 1,8 ppm Ag.

DEY classique s'avéra moins pratique que celle de notre méthode directe générale modifiée. Les particules en suspension non-retenues par le filtre furent partiellement absorbées par l'éponge. Le tableau XIII peut informer sur les données expérimentales et les résultats. Ces expériences prouveraient également l'efficacité de la méthode de CHIDDEY pour la récupération d'argent.

*
**

Section 4. — Cyanuration de minerais israéliens.

Sous-Section 1 : Gravier appelés "A" (a).

Ce gravier est celui qui fut le plus étudié et qui fut considéré sous certains aspects, comme similaire au minerai non-israélien « C » étudié plus haut. Etant donnée la pauvreté en métal précieux, les extractions furent souvent pratiquées en série et on réunit toutes les fractions en un volume qui atteignait de 3 à 5 litres, soumis à la méthode de CHIDDEY générale modifiée. Ces solutions contenaient plusieurs sels solubles qui constituaient des interférences techniques. Des expériences effectuées démontrèrent qu'un temps d'agitation supérieur à 17, 18 heures (ce qui inclut une durée totale de contact de 60 heures ou plus) n'augmentait pas l'extraction. L'influence de la division des grains fut également étudiée et n'a pas présenté de différences très importantes avec les mêmes matériaux passant par une maille de — 40 et de $\pm$ 100 ; les expériences de lissage démontrèrent que, dans certains cas, cette opération représente une amélioration importante, spécialement quand les particules plus fines sont d'abord séparées par lavage. Des traitements préliminaires de recuisson, pré-traitement acides, séparation de particules de poids spécifique et grandeur différents par l'action de liquides organiques, expérience de « criblage » n'ont pas paru être des améliorations majeures pour l'extraction par cyanuration. Toutes ces recherches furent entreprises pour répondre à différents problèmes tels que : le manque de concordance entre les extractions effectuées sur différentes fractions d'un même échantillon supposé homogène. Les tests d'amalgamation donnent généralement, pour divers échantillons du gravier, des résultats positifs et intéressants qu'on ne pouvait reproduire par d'autres procédés d'extraction. Le procédé d'extraction et la méthode analytique qui s'approchent le plus des résultats obtenus par amalgamation furent le procédé de cyanuration et la méthode de CHIDDEY. Dans la plupart des cas, l'extraction acide apparut comme insatisfaisante pour ce matériel.

Les valeurs obtenues pour différents échantillons du même gravier oscillaient généralement entre 0 et 1 p.p.m et, dans quelques cas exceptionnels, 5 et 8 p.p.m. On effectua aussi des tests de percolation, en recyclant un

(a) SUMMARY of Pre-development Studies of Gravel A with special Reference to Extraction of Gold by Cyanidation by Félix GRYNBAUM, ISRAEL Mining et Industries, ISRAEL.

volume de solution cyanurée sur une couche de gravier étendue sur un Buchner. La vitesse de drainage est réglée d'une manière constante et les rapports entre la quantité des matériaux et la solution cyanurée ainsi que la concentration de cette dernière sont analogues aux données générales du procédé de cyanuration par agitation. Tout en étant plus rapide et en permettant de travailler en série, la percolation présente plusieurs inconvénients : le contact entre solution et grains et l'aération sont notamment diminués. De plus, comme on emploie des quantités de minerai très inférieures, cette méthode est déficiente pour les minerais très pauvres. Toute la zone fut explorée et on préleva différents échantillons en des points déterminés, chacun d'eux représentant la moyenne de plusieurs sous-échantillons, prélevés à différentes profondeurs. On appliqua les procédés de cyanuration et de percolation.

Comme tous les résultats étaient similaires (traces à moins d'une p.p.m), sans présenter entre eux de différences d'ordre technique nous ne voyons aucun intérêt dans cet exposé à présenter un tableau. Le tableau XIV, que nous mentionnons pp. 72-73, permet d'apprécier les résultats les plus intéressants et l'influence de certains facteurs : techniques d'extraction, tamisage, lissage, temps, influence de l'air, technique de récupération, comparaison entre cyanuration, percolation, amalgamation et extraction acide (avec absorption par du charbon activé).

Quant à la méthode classique de CHIDDEY, appliquée à cette solution, remarquons qu'elle s'avère beaucoup moins satisfaisante que la nôtre. La solution obtenue pourrait contenir différentes interférences, car une analyse spectroscopique du minerai indique la présence de divers éléments, qui, bien que ne se trouvant pas en quantité appréciable, pourraient cependant avoir une influence. Citons parmi les plus importants : Ca, Fe, Mn, Si, Ti, Cu, Sn, Zn, K, etc... La spectroscopie ne détecte pas toujours, dans certains échantillons des traces d'Au, Ag et d'autres métaux rares et précieux. En ce qui nous concerne davantage, le problème n'avait pas de rapport avec la méthode analytique mais plutôt avec les problèmes généraux d'extraction.

L'analyse chimique (a) qui figure au bas de la page indique des composés qui peuvent éventuellement passer en solution, mais ne présentent pas d'interférences sérieuses à la méthode de CHIDDEY. Ces interférences pourraient avoir une influence sur l'extraction. Le pH nettement alcalin, conservé pendant le lessivage maintient dans la gangue la plupart des substances interférentes.

(a) Analyse chimique du minerai (20/2/55) : en %

Fe (soluble en C1H) ..	1,5	MgO	1,63
Fe total	1,92	Na ₂ O	9,71
Cu	0,096	K ₂ O	1,58
Mn	0,075	B	5 p.p.m.
Ba	0,03	CO ₃	8,73
Hg	traces	SO ₄	0,25
TiO ₂	0,31	P ₂ O ₅	0,105
Al ₂ O ₃	9,38	Cl-	0,05
CaO	8,8	SiO ₂	63,2

EN RESUME, n'ayant pas entrepris une étude approfondie des interférences éventuelles d'ordre chimique mais plutôt d'ordre physique, nous pouvons conclure à une distribution irrégulière du métal précieux dans des matériaux physiquement homogènes. L'extraction acide n'est pas favorable d'un point de vue général et en particulier pour ce genre de matériel.

La fusion (expérience par voie sèche) et l'amalgamation semblent être les méthodes analytiques et de détection les plus appropriées en général et particulièrement pour ce gravier. La cyanuration apparaît comme la méthode la plus intéressante à étudier et la méthode de CHIDDEY, avec la modification judicieusement choisie semble une excellente méthode analytique pour les solutions de lessivage obtenues. La méthode générale polarographique n'est pas satisfaisante lorsqu'elle est appliquée directement sur les solutions de lessivage, provenant de ce gravier et exigerait un développement approprié. Mais, en ce qui concerne l'estimation des boutons obtenus, soit pendant l'essayage par voie sèche, soit par voie humide (méthode de CHIDDEY) cette méthode peut être d'une grande utilité spécialement quand il s'agit de traces.

Sous-Section 2 : Minerais israéliens variés.

Plusieurs minerais israéliens (terres, sables et graviers pour la plupart) subirent un procédé de cyanuration selon la technique générale. Ces matériaux sont bien différents des minerais communément appelés aurifères et ne sont pas, d'un point de vue industriel, les plus appropriés pour effectuer une cyanuration. C'est pourquoi, dans notre cas, la cyanuration peut être considérée comme une étape de la méthode analytique. Ainsi, du point de vue concentration en or, les résultats ne sont pas intéressants car on a obtenu seulement des boutons argentés minuscules et qui contenaient parfois des traces d'or. Ces résultats concordent avec d'autres méthodes analytiques appropriées à ce genre de matériaux (fusion par voie sèche).

Du point de vue technique, ces méthodes furent également utiles pour le développement général de la cyanuration et de la récupération. Les solutions obtenues contenaient certaines interférences (carbonates, sulfates, sels de concentrations diverses) et ont servi de base au développement de l'étude sur l'élimination de leur influence. Ces expériences ont également prouvé que la méthode de CHIDDEY peut être employée pour la détermination et la détection des traces.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS SUR RÉSIDUS ET GANGUES DIVERS

Section 1. — Extraction sur des gangues de pyrolusite.

L'extraction du manganèse est faite par voie humide en utilisant un mélange gazeux de SO_2 et d'air. On obtient ainsi une solution de composition variable en $\text{SO}_4 \text{ Mn}$, qui est séparée de la gangue par filtration. On a essayé de voir si cette gangue ne possède pas de traces d'or.

Expériences.

Cette gangue est lavée le mieux possible, mise à sécher et broyée pour une maille de moins 100 (mesh). Elle ne reste pas complètement dépourvue de $\text{SO}_4 \text{ Mn}$ et d'acidité. Comme on prévoyait que la quantité de métal précieux pouvait être extrêmement minime, on a décidé de travailler sur plusieurs portions à la fois, sous les mêmes conditions et d'appliquer la méthode de CHIDDEY appropriée, selon le procédé employé pour de grands volumes. La cyanuration est irrégulière à cause de la formation d'écume, ce qui empêche de prélever facilement les échantillons pour le contrôle des opérations. La solution est séparée de la gangue par filtration (une décantation est pratiquement impossible); la couleur de ces solutions indique la présence d'une légère suspension non retenue par le filtre ou une post-précipitation de MnO-MnO_2 par hydrolyse du $\text{SO}_4 \text{ Mn}$. La méthode de CHIDDEY fut d'abord difficilement employée, l'éponge n'était pas satisfaisante; la méthode directe générale modifiée solutionna le problème.

On obtient comme résultat, après la coupellation, un petit bouton argenté qui ne révèle aucune trace d'or après la séparation.

Conclusion.

La méthode de CHIDDEY peut être appliquée dans ce cas; la présence éventuelle de ions Mn^{++} et SO_4^- en quantité appréciable, n'est pas un inconvénient sérieux pour l'application de la méthode.

**

Section 2. — Récupération sur gangue des minerais de cuivre.

Introduction.

L'exploitation des mines de cuivre en Israël étant un projet d'actualité et comme il est très fréquent de trouver des traces d'or dans des minerais de cuivre, on a décidé de chercher si ce phénomène naturel se reproduisait. Cette recherche n'avait pas un but précis, mais nous a servi principalement pour essayer et constater les possibilités d'emploi de nos méthodes, déjà développées. Rappelons que le cuivre peut être une interférence sérieuse pour la cyanuration et pour l'application de la méthode de CHIDDEY, quand des quantités élevées se trouvent en solution. Comme le cuivre se complexe facilement avec le cyanure, il passe également en solution, consomme les réactifs et freine la dissolution de l'or. On remédie à cet inconvénient en employant un rapport :

$$\frac{\text{CNK}}{\text{Cu}} = \frac{4 \text{ mol}}{1 \text{ mol}}$$

Plusieurs brevets qui s'occupent de l'exploitation du cuivre et de l'or dans un même minerai extraient d'abord le cuivre par le procédé le plus approprié et traitent ensuite la gangue pour l'or. Ceci n'empêche pas que ces gangues retiennent une quantité suffisante de cuivre pour rendre le lessivage cyanuré incomplet et pour obtenir des solutions où la méthode de CHIDDEY pourrait ne pas convenir comme méthode analytique. Le minerai de cuivre dont nous nous occupons est un silicate (chrysocolle $\text{SiO}_3\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ce minerai est supposé contenir en moyenne 1,4 % exprimé comme cuivre métallique (a). L'extraction se fait par voie humide avec de l'acide sulfurique dilué (a) ; c'est la gangue obtenue que nous avons analysée et qui peut être considérée comme un silicate. Les lavages de la gangue pour éliminer les restes d'acide et de solution mère donnent deux fractions : l'une que le tamis — moins 100 — retient et l'autre qu'il laisse passer. La couleur des gangues résiduelles après séparation des eaux de lavage permet de constater que le rinçage n'est pas une méthode efficace pour éliminer les restes de cuivre appartenant à la solution-mère (et non au minerai qui peut être considéré comme épuisé).

Procédé général.

Les deux fractions furent traitées séparément par notre procédé général de cyanuration, en augmentant les quantités de cyanure pour assurer un excès de celui-ci.

(a) A. BANIEL. « Copper ore ». Israel Mining and Industries, ISRAEL (1953).

La détermination de la demande en chaux donne une valeur généralement beaucoup plus élevée que la demande habituelle, à cause des restes d'acide sulfurique. De plus, comme il est très possible que ce genre de matériel, comme nous l'ont démontré les opérations de lavage, ne sédimente pas rapidement, ce qui empêcherait un prélèvement d'échantillons pour le contrôle des opérations, l'emploi d'un excès de réactifs est à conseiller.

Expériences sur la fraction, maille + 100.

Pendant la cyanuration, des échantillons ont pu être prélevés, mais comme nous le prévoyions, la consommation de réactifs fut très élevée. En principe, il n'y eut pas de sérieuse difficulté technique, l'éponge obtenue était rougeâtre, ce qui indiquait une réduction appréciable du cuivre par le zinc. Celle-ci conservait néanmoins ses propriétés physiques caractéristiques. Avant de coupler, nous avons scorifié (opération répétée car la masse vitreuse de litharge nous indiqua par sa couleur qu'il existait une énorme quantité d'impuretés). On éliminait ainsi la majeure partie du cuivre. Après la coupellation, un minuscule bouton argenté avec certains reflets jaunâtres indiqua que nous étions en présence d'or. Après avoir subi les techniques d'estimation usuelles, le bouton révéla l'existence de traces.

Expérience sur la fraction, maille — 100.

Pendant la cyanuration, cette fraction fut traitée suivant les mêmes principes que la fraction antérieure. Le prélèvement d'échantillons fut impossible pendant le procédé, à cause de la formation d'écume et d'une sédimentation presque nulle ; la séparation finale se fit par filtration car une décantation était également impossible. L'éponge obtenue avec le volume total comprenant toutes les fractions (environ 3 litres) était plus rougeâtre que l'éponge antérieure et extrêmement fragile ; c'est l'unique cas où il nous a fallu filtrer notre éponge, incinérer le papier filtre, scorifier et ensuite coupler. On effectua également deux scorifications. Le résultat final indiqua des traces d'or et d'argent.

En conclusion, nos méthodes de CHIDDEY peuvent s'appliquer pour des solutions de lessivage provenant de minerais de cuivre.

Des études parallèles sur les minerais de cuivre par d'autres méthodes permettent de considérer nos méthodes analytiques comme correctes. L'emploi de quantités supérieures de Zn et d'acétate de Pb pourrait éviter la filtration et même, dans certains cas, la scorification supplémentaire.

En général, nos expériences de cyanuration et nos études sur les eaux naturelles nous permettent d'affirmer que la méthode de CHIDDEY, avec les modifications appropriées peut s'employer pour des solutions pour lesquelles elle n'est pas particulièrement recommandée et directement pour des volumes de 5 litres. Notre système de fractions permet aussi de travailler sur des volumes illimités. Cette technique s'est avérée très utile pour tous les minerais israéliens que nous avons étudiés et, si nous nous étions

basés uniquement sur les informations reçues, nous aurions dû alors chercher une méthode complètement différente.

**

Section 3. — Charbon activé, contenant de l'or absorbé.

Introduction.

Les études de récupération et estimation avec du charbon activé furent développées avec succès, mais elles présentaient, dans certains cas, des difficultés purement techniques, notamment lorsqu'il s'agissait de déterminer des traces.

Lorsqu'on emploie du charbon activé pour la récupération de solutions acides, ce charbon est généralement scorifié avec de la litharge. Il est très difficile d'en trouver qui soit absolument exempt de traces d'Ag. Ces traces donnent un alliage or et argent et si les quantités d'or sont très minimes (moins de 10 γ), les mêmes problèmes de séparation que nous avons déjà traités, apparaissent. On a pensé que le charbon pourrait être agité dans une solution cyanurée, afin de redissoudre l'or, et qu'on pourrait ensuite séparer le charbon par filtration et appliquer sur la solution la méthode de CHIDDEY. Remarquons que le charbon activé n'absorbe pas l'argent des solutions. La méthode de CHIDDEY permet également de récupérer l'Ag, mais dans ce cas, le problème n'existe pas. La coupellation donnerait un bouton pur d'or et éliminerait ainsi l'inconvénient qui se présente lorsque la litharge est employée pour des quantités minimes.

Expériences, discussions et conclusions.

Sans approfondir ce problème, nous croyons toutefois que les résultats peuvent être intéressants. Les échantillons contenaient des quantités d'or connues, car l'absorption fut faite sur une solution acide, dans des conditions idéales telles que la récupération quantitative peut être assurée après l'étude complète faite sur cette méthode (a). Deux résidus furent bien lavés afin d'éliminer des traces d'acide et chacun introduit dans environ 500 cc de solution cyanurée idéale ; on agita à froid l'un des résidus pendant 15 minutes et on *chauffa* l'autre 30 minutes. Les deux solutions furent filtrées par succion, en lavant les résidus avec de nouvelles portions de solution cyanurée idéale ; on appliqua ensuite sur chacun la méthode de CHIDDEY.

(a) ALON-HEITNER : Travaux non publiés en cours de rédaction. Israel Mining and Industries, ISRAEL.

RESULTATS :

Au initial : 100 γ.

à froid : bouton minuscule d'or, à peine visible.

à chaud : bouton d'or caractéristique.

estimation au microscope : 78 γ.

poids : 81 γ.

La récupération fut faible et n'a de sens que pratiquée à chaud. Le facteur essentiel à étudier serait le temps de contact entre le charbon et la solution cyanurée.

Ces expériences démontrent que la température est un facteur favorable ; de plus, elles coïncident avec des travaux précédents qui peuvent être ainsi résumés : le charbon étant un précipitant de l'or et le cyanure un dissolvant, un équilibre est atteint lorsque les deux sont présents. Le charbon pourrait libérer tout l'or absorbé soit en renouvelant constamment la solution cyanurée, soit par un grand volume à température d'ébullition. Certains procédés industriels traitent le charbon activé avec des solutions cyanurées fraîches en constant renouvellement et précipitent l'or de ces solutions, dans le but de récupérer le charbon activé et de l'intégrer à nouveau au procédé.

La combinaison des deux méthodes, charbon activé et méthode de CHIDDEY pourrait ne pas être impossible mais risquerait de laisser à désirer quant à son exactitude et quant aux opérations additionnelles que cette nouvelle méthode exigerait.

CHAPITRE V

APPLICATIONS SUR SOLUTIONS DIVERSES

Section 1. — Solutions polarographiques.

Nous avons déjà traité ce sujet dans un chapitre séparé (II^e PARTIE, Chapitre II). Nous avons expliqué alors que certaines solutions, contenant de l'or et préparées spécialement pour être déterminées au polarographe, étaient également contrôlées par nos deux méthodes. Ces solutions sont généralement plus complexes et peuvent contenir du Br₂. Nous avons observé que le Br₂ libre est facilement et rapidement éliminé en faisant passer un courant d'air à travers la solution. Nous ne répéterons pas ce que nous avons déjà exposé dans le chapitre correspondant, mais ajoutons que d'autres expériences, à part celles qui figurent dans le Tableau IV, furent réalisées. Elles nous ont servi pour confirmer l'emploi satisfaisant de la technique et pour comparer les deux méthodes.

*
**

Section 2. — Solution de Br²-ClH.

On essaya parfois la nitro-cellulose ou composés similaires pour collecter des traces d'or présentes dans les diverses solutions (a). La nitro-cellulose fut ensuite filtrée, incinérée et les cendres traitées avec une solution de Br₂-ClH. On obtint environ 25 cc, dont 1,5-2,5 cc destinés à l'analyse polarographique et le reste (23,5-22,5 cc) pour appliquer la méthode de CHIDDEY.

Procédé.

L'échantillon est neutralisé avec une solution de KOH, la couleur rougeâtre du brome disparaît et l'ensemble devient jaunâtre ; ensuite le tout est dilué à 500 cc avec la solution idéale de cyanure et la méthode est appliquée. Après addition de l'acétate de Pb, on observe un abondant précipité qui cependant ne dérange pas le processus normal.

Voir le tableau suivant :

(a) E. NEVIS : Travaux non publiés ; Israel Mining and Industries, ISRAEL.

Résultats.

VOLUME REÇU dilué à 500 cc.	Au OBTENU		RÉSULTATS POLAROGRAPHIQUE pour 25 cc.	COMPARAISON
	Quantité absolue	Calculé pour 25 cc.		
23,5 cc	1.067 γ (par poids)	1.135 γ	1.130 γ	~ égal
22,5 cc	93,6 γ (au microscope)	104 γ	105 γ	~ égal

Les résultats du Tableau concordent avec les résultats espérés.

*
**

Section 3. — Solutions variées.

Plusieurs solutions de sources diverses furent souvent essayées pour rechercher des traces de métaux précieux. Ces solutions n'ont pas décelé la présence de métal, ni avec notre méthode, ni avec d'autres (sauf quelques traces) ; mais elles ont au moins permis de prouver la technique.

Parmi ces solutions, nous mentionnerons :

1) des solutions d'eau régale ne contenant pas de métaux communs ; dans ce cas, l'acide nitrique est éliminé par ébullition ou avec du bisulfite, le tout neutralisé et transformé en solution cyanurée et la méthode est appliquée (Méthode directe générale modifiée) ;

2) des solutions obtenues par chloruration de certains minerais ; mais, comme ces minerais n'ont pas révélé la présence d'or (par fusion, amalgamation, cyanuration), nous pouvons seulement dire que la méthode de CHIDDEY put être appliquée ;

3) certains solvants organiques où la technique fut également satisfaisante.

QUATRIÈME PARTIE

ÉVALUATION ET CONCLUSIONS

COMPARAISON

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES GÉNÉRALES

CHAPITRE I

ÉVALUATION GÉNÉRALE DE NOS MÉTHODES ET LEURS PRINCIPES

Dans ce chapitre, nous essayerons d'apprécier notre contribution dans le domaine d'analyses d'or et signalerons de quelle manière nos procédés diffèrent de la méthode classique de CHIDDEY, et jusqu'à quel point leurs différences peuvent être considérées comme des améliorations majeures.

Nos méthodes permettent d'effectuer des analyses exactes pour déterminer l'or présent dans des solutions de très faible concentration. Dans la pratique courante, non seulement l'analyse peut être effectuée, mais l'or présent est en fait obtenu sous forme métallique.

Nous avons développé nos méthodes pour les appliquer sur des eaux naturelles où les concentrations sont très faibles et comme ces méthodes sont indépendantes de la concentration et du volume, il suffira de prendre un volume assez grand afin d'obtenir un bouton de dimensions acceptables.

Si les quantités d'échantillon disponibles sont limitées, la méthode « par différence de poids » peut être appliquée.

Pour des solutions plus complexes où nos procédés normaux modifiés ne seraient pas complètement adéquats du point de vue technique, nous avons développé l'emploi d'« éponges préalablement préparées » que le type de solution n'affecte pas et qui peuvent également être appliquées indépendamment du volume et de la concentration de la solution.

CHAPITRE II

DISCUSSION, COMPARAISON ET DIFFÉRENCES THÉORIQUES ET PRATIQUES ENTRE LES TECHNIQUES EXISTANTES

Dans la deuxième partie, nous avons présenté les travaux antérieurs sur la méthode de CHIDDEY, ceci permettra de comparer les différences les plus importantes :

1) La plupart des auteurs emploient des tournures de zinc (3) (4) (5) ; ceci peut présenter un avantage technique, car l'éponge est formée directement. Mais, pour des solutions très pauvres, la récupération peut être incomplète, car la surface de contact est plus petite. Notre méthode E.P.P. présente le même problème, mais la poudre de zinc dans l'éponge est plus dispersée et la porosité également plus grande. Les auteurs, qui emploient aussi de la poudre de zinc préparent une émulsion ou une suspension en suivant des instructions bien déterminées. Nous ne voyons aucun avantage et considérons que cette opération est additionnelle ; dans nos procédés, la poudre, une fois pesée, est ajoutée directement.

2) Parmi les modifications apportées à la méthode, figurent les suivantes : filtration des éponges et scorification après avoir incinéré le papier filtre (5) (41), emploi d'entonnoir spécial de plomb (39), filtration uniquement dans le cas d'éponges fragiles, enveloppement des éponges dans des feuilles de plomb pour scorifier avant de coupeller ou coupeller directement (4) (5) (29) — d'autres utilisent des appareils et des tours de main spéciaux (44) (58). Nous pouvons assurer qu'en général il n'est pas nécessaire de filtrer, le tout consiste à obtenir une solution limpide, permettant une inspection commode de l'ensemble, suivie d'une décantation. Nous ne sommes pas d'accord avec les auteurs qui décantent avant d'ajouter de l'acide (la solution étant généralement trouble, ce qui pourrait occasionner des pertes). Notre méthode générale modifiée permet de résoudre, dans la plupart des cas, ce problème et la filtration pourrait être employée en dernier ressort. L'incinération du papier filtre et la scorification (surtout comme la pratiquent ces auteurs qui séparent la gangue en fusion en la versant et laissent refroidir le plomb restant dans le têt ou le versent dans un moule), peuvent occasionner parfois des pertes plus importantes que celles que l'on veut éviter par la filtration. La scorification pourrait être employée comme procédé de purification, et faciliterait la tâche de la

coupellation ; mais nous recommandons spécialement de ne pas séparer la gangue du plomb par décantation mais de laisser refroidir le têt, de casser celui-ci et de séparer mécaniquement le bouton de la gangue. Du point de vue économique, dans un laboratoire d'essai ceci est également secondaire.

Nous ne conseillons pas d'envelopper les éponges pour coupler, car l'air occlus, en s'échappant, peut facilement occasionner des pertes mécaniques ; en outre, les feuilles de plomb, si pures soient-elles, ont souvent des traces d'argent.

Nous avons déjà analysé les facteurs et les interférences qui empêchent la formation d'éponges consistantes. Nous avons vu que la dilution et la décantation peuvent résoudre ce problème d'une manière plus simple que les modifications existantes. Nous avons également observé que, dans le cas où il y aurait beaucoup de métaux différents, réductibles par le zinc, il est recommandable de créer des éponges plus volumineuses qui pourraient facilement englober ces métaux réduits, tout en conservant les propriétés plastiques de l'éponge.

En résumé, nos méthodes offrent la possibilité d'obtention dans la plupart des cas, d'éponges consistantes et évitent la filtration ou opérations similaires, accompagnées de fusion ou scorification.

3) Presque tous les auteurs ne conseillent pas de faire bouillir quand l'acide est déjà présent dans le milieu et ils maintiennent le tout près du point d'ébullition ; la possibilité de dissolution partielle du métal précieux en est la raison. Nous avons constaté que la présence d'acide dans une solution bouillante offre des avantages techniques, car elle aide ainsi l'achèvement satisfaisant de l'opération. La quantité d'acide et le temps d'ébullition doivent être minimes, juste pour éclaircir l'ensemble.

Le premier contact avec l'acide dure quelques instants ; nos résultats démontrent que les pertes sont minimales ou nulles. Naturellement, effectuer toute la dissolution du zinc dans la solution acidifiée bouillante peut nuire, car cette opération nécessite un temps prolongé.

Certains opérateurs ne conseillent pas également un contact trop prolongé entre l'éponge et la solution acidifiée (5) ; en principe nous les approuvons, *mais nous pouvons assurer que les éponges contenant de 3 à 5 g de zinc et de 8 à 13 g de plomb peuvent rester un temps très prolongé (quelques jours), quand elles sont recouvertes d'au moins 600 cc d'eau distillée auxquelles 25 à 40 cc d'acide concentré ont été ajoutés.* Si, l'éponge est maintenue dans la solution originelle acidifiée, la désintégration est plus probable et serait plutôt due à la présence de sels ; nous avons observé parfois, dans des solutions cyanurées, qu'après avoir laissé pendant un certain temps l'éponge libre de zinc dans la solution originelle froide, celle-ci pouvait apparaître recouverte de certains cristaux, généralement des aiguilles blanches, qui disparaissaient en chauffant, et qu'elle pouvait devenir plus fragile ; dans des solutions plus diluées, ce phénomène était moins fréquent. *Pour cela nous proposons une loi, que nous avons employée avec succès et qui consiste à séparer, dans la plupart des cas, l'éponge du milieu en ajoutant d'abord un peu d'acide à la solution bouillante et de poursuivre la dissolution du zinc dans une solution pure d'acide*

chlorhydrique. La dissolution acide peut être effectuée complètement dans la solution originelle, uniquement dans les solutions idéales ou dans les solutions connues où des essais préliminaires ont déjà été effectués, le comportement de l'éponge ayant été étudié en détail.

Nous avons donc, avec notre technique, trouvé que le traitement acide ne nécessite pas de soins spéciaux et peut être effectué assez librement, de manière à ne pas briser l'état spongieux désiré.

4) Certains auteurs (70) préfèrent dissoudre l'éponge dans de l'acide nitrique et peser l'or résiduel, ce qui ferait supposer que l'or est présent en quantité appréciable. Nous ne trouvons pas cette méthode intéressante, même dans le cas où la quantité d'or serait élevée, car la coupellation est une opération commode qui permet d'obtenir l'or dans un état métallique uniforme et facilement manipulable. Nous pourrions comprendre cette modification, mais faite d'une autre manière, c'est-à-dire en tachant de dissoudre également l'or présent, spécialement lorsqu'on espère avoir uniquement des traces minimales ; pour cela, on préférera une détermination colorimétrique ; la méthode de CHIDDEY aurait alors servi uniquement pour récupérer et séparer les traces d'or d'un milieu plus complexe. *La coupellation est le meilleur traitement pour les éponges.*

5) Plusieurs opérateurs, tout en appliquant la méthode de CHIDDEY préfèrent un autre métal au zinc (80). Cependant plusieurs auteurs accordent leur préférence au zinc. Les métaux généralement employés après le zinc sont l'aluminium, le plus souvent sous forme de feuilles, Al et Zn ensemble (17) et le magnésium (a) ; ce dernier est généralement employé directement sans former d'éponges (b) (c).

En général, ces techniques nous semblent plus compliquées car elles nécessitent des opérations et réactions additionnelles.

En résumé, le zinc en poudre est très efficace pour récupérer des traces.

6) Certaines publications mentionnent des interférences chimiques, spécialement la présence de ferrocyanures donnant des rendements bas ; elles mentionnent, d'autre part, que le cuivre provoque par sa présence la formation d'éponges fragiles (70) (40). Le problème de la présence de cuivre et d'autres interférences a déjà été traité et résolu. Le problème de la présence de ferrocyanures ne s'est pas posé, puisque dans nos applications, les matériaux ne contenaient pas de quantités notables de composés de fer et leur influence possible sur la récupération du métal pouvait être considérée comme nulle.

Dans le cas où la présence du fer devient gênante, la solution doit naturellement subir un pré-traitement, avant que soit appliquée la méthode de

(a) W. E. CALDWELL and L. E. SMITH Ind, Eng, Chem, and Ed, 10 318-19 (1938).

(b) Chem. Abs. 36-6939^e.

(c) W. E. CALDWELL and KENNETH N. Mac LEOD Ind. Chem. Anal, Ed. 9 530-2 (1937).

CHIDDEY — ceci est traité par plusieurs auteurs (70) (25) (a) (b) (c). Le ferrocyanure est d'abord détruit par évaporation acide et le résidu dissous dans de l'eau régale ; après élimination de l'acide nitrique, la méthode peut être employée.

Nous avons observé que les nitrates peuvent constituer une interférence sérieuse ; en effet, lorsqu'on ajoute de l'acide, l'éponge peut se désintégrer à cause de la formation d'acide nitrique ou d'eau régale. Avec notre méthode générale modifiée cet inconvénient est éliminé et l'éponge est conservée intacte. Dans certains cas, nous avons essayé de détruire l'acide nitrique avec du bisulfite, mais nous ne recommandons pas cette technique qui ajoute beaucoup de sulfates et concentre la solution inutilement.

En principe, répétons qu'il est toujours préférable, pour éliminer certaines interférences, de séparer le plus vite possible l'éponge de son milieu, cette opération est facilitée par l'addition d'un peu d'acide ClH à la solution bouillante, ce qui permet une décantation parfaite. *Nos techniques permettent donc d'éliminer facilement certaines interférences.*

7) L'emploi de métaux sans formation d'éponge est une méthode industrielle qui est parfois appliquée en chimie analytique, mais généralement pour des solutions riches et ne peut pas être comparée avec la méthode de CHIDDEY. De plus, les différentes techniques correspondantes ne nous semblent pas plus commodes (22) (d).

8) Le fait que plusieurs auteurs soutiennent que la méthode de CHIDDEY donne généralement des résultats inférieurs ne nous permet pas de faire la même affirmation comme en témoignent les résultats que nous avons obtenus. Les auteurs ont employé des solutions plus riches et peut-être, dans ces cas, leurs techniques donnent-elles des résultats inférieurs. Nous n'avons presque jamais opéré sur des quantités dépassant les 600 γ et nous nous sommes spécialement occupés de quantités inférieures à 100 γ . Plusieurs auteurs remarquent que cette méthode est bonne pour les solutions pauvres, mais ces solutions ainsi appelées peuvent être également considérées comme riches, lorsqu'on les compare aux nôtres.

Dans certaines de nos applications (gravier A), il nous est arrivé de trouver quelques milligrammes dans trois litres, résultat qui concordait avec ceux obtenus par d'autres méthodes (amalgamation, dithizone) et serait également une preuve de l'efficacité des procédés pour des solutions moins pauvres. Les autres méthodes pour solutions cyanurées (3) (4) (5) (6) n'offrent pas, à notre avis, d'avantages importants ; quelques-unes peuvent être plus appropriées pour certains milieux, mais en général, elles sont employées pour des solutions industrielles considérées comme riches.

(a) Ernst BENTE, Z. Anorg Chem. 78 155-158.

(b) Ernst Bente, Z. Anorg Chem. 78 141-151.

(c) Chem. Abs. 7-3090.

(d) TANANAEV, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. Classe Sci. mat. nat. Sec. Chim. 1987 (1337-1405).

En résumé, nous avons développé une méthode de récupération et de détection des traces et c'est sur ce point que nous voulons insister.

9) *L'emploi d'éponges préalablement préparées, la méthode par différence de poids, l'application sur de grands volumes, la possibilité de travailler à froid, l'emploi d'éponges molles, libres de zinc, pour allier l'or et l'argent, la scorification pour fondre ensemble plusieurs éponges — chacune représentant une portion d'un grand volume total —, sont d'autres modifications originales que nous avons présentées ; nous les estimons en effet, faciles et prêtes à être employées telles que nous les avons décrites.*

10) La méthode applicable aux eaux de mer est originale, commode et pourrait être employée dans les bateaux explorateurs, de préférence aux méthodes existantes (50) (51) (69).

Pour résumer nos comparaisons, nous remarquerons que nos procédés semblent plus simples, car certaines opérations additionnelles (filtrations, scorifications, emploi de feuilles de plomb, de récipients spéciaux et d'autres réactifs à part le zinc, l'acétate de plomb et l'acide ClH, préparation d'émulsions de zinc) peuvent souvent être considérées comme superflues et sont éliminées ou évitées dans la plupart des cas. Nos procédés, ainsi simplifiés sont aptes pour l'analyse et la récupération à l'état métallique de quantités infimes communément appelées traces, dans des milieux divers.

CHAPITRE III

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Plusieurs auteurs emploient des réactifs de concentrations différentes en y attachant une certaine importance. Parmi ceux-ci, certains emploient des solutions d'acétate de plomb d'un pourcentage déterminé, d'autres des quantités variées de zinc et d'acide. L'étude de l'influence de certains rapports, comme, par exemple, acétate de plomb/zinc, acétate de plomb + zinc/volume de solution, rapport entre quantités de réactifs et concentration du métal, temps de contact entre les réactifs et la solution en fonction de la récupération du métal précieux, présente à notre avis un intérêt relatif du point de vue pratique et théorique.

Les réactifs sont ajoutés dans nos procédés en quantités suffisantes (non exagérées) pour récupérer des valeurs variées d'or dans des volumes divers, et ils ne figurent pas parmi les plus onéreux. Nous considérons qu'il vaut mieux employer des quantités et des rapports déjà fixés mais dont on est certain d'obtenir une récupération satisfaisante, même si l'on peut supposer que, dans certains cas, les quantités pourraient être diminuées.

C'est pourquoi nous ne croyons pas qu'une étude systématique de ces rapports aurait apporté une information très importante. *En résumé, les éponges que nous formons et employons permettent de récupérer des quantités variées et d'opérer sur des volumes d'ordres de grandeur différents, couvrant ainsi une échelle assez grande.*

Les facteurs physiques sont les plus importants à considérer, c'est-à-dire : *la surface active de contact par rapport à la quantité de métal précieux présent et par rapport au volume de la solution.*

Nous avons déjà analysé et étudié les problèmes de porosité et de mobilité des éponges préalablement préparées et nous avons vu que la porosité est un facteur important. Pour cette raison, nous préférons créer, autant que possible, les éponges dans le milieu même.

Le temps de contact, déjà étudié précédemment en fonction du volume, est également une donnée importante. Nous aurions pu, au lieu d'augmenter le temps de contact, augmenter les quantités de réactif, mais ceci aurait présenté certaines difficultés techniques de manipulation ; plusieurs scorifications auraient été nécessaires. Le volume de l'éponge n'augmente pas dans la même proportion que les réactifs, mais dans une proportion inférieure. Comme le poids de l'éponge peut être reproduit facilement — et non son volume — nous trouvons un avantage à prolonger le temps au lieu d'augmenter exagérément les réactifs.

*
**

Il convient également, afin de ne pas occlure les pores de l'éponge formée ou ajoutée d'éviter la formation de précipités blancs dans la solution. Pour cela, dans certains cas, l'emploi de NaOH est préféré à celui du CaO ; une dilution pourrait aussi aider à solutionner ce problème.

*
**

Une question qui peut surgir, concerne la raison pour laquelle nous avons toujours transformé des solutions diverses, différant de celles obtenues par lessivage, en solutions cyanurées. Nous avons toujours opéré ainsi sur des solutions diverses et principalement sur des eaux de source et de mer, car l'or, au cas où il existerait dans ces milieux, pourrait être présent à l'état colloïdal. Le cyanure complexe facilement l'or colloïdal (65) ou l'or sous forme ionique variée, nous assurant ainsi sa présence en solution et évitant de possibles dépôts, souvent observés dans des fissures de récipients qui les contiennent. Nous ne sommes pas en position de savoir jusqu'à quel point une éponge pourrait ramasser de l'or colloïdal, mais nous savons que, pour le complexe cyanuré, la méthode est satisfaisante.

En résumé, nous voulions nous assurer l'obtention de l'or en solution et sa présence sous la même forme chimique (a).

Les quantités de cyanure et de base employées sont également minimales du point de vue pratique et économique, surtout quand il s'agit d'une méthode analytique et non industrielle.

*
**

Nous avons également démontré la grande sensibilité du zinc ; mais, afin d'utiliser cette propriété au maximum deux facteurs sont indispensables : la température d'ébullition de la solution pendant le temps de récupération et la présence des ions Pb^{++} sans lesquels on ne pourrait obtenir une éponge collectrice. Le zinc seul pourrait récupérer des traces, mais uniquement d'un point de vue théorique et non d'un point de vue pratique ; pour ne pas travailler dans l'inconnu, il faudrait employer des quantités énormes de solution afin d'obtenir un précipité appréciable. L'éponge permet d'obtenir facilement des traces concentrées et réunies en un bouton. Outre sa fonction de collecteur, le plomb réduit les métaux précieux, mais cette fonction est secondaire dans notre cas.

(a) Dans l'application de nos méthodes sur les eaux de la Mer Morte, nous avons également traité ce point plus en détail.

CINQUIÈME PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES

1. L. ERCKER. — Allerfurnemisten mineralischen Eertz u. Bergwerks Arten. Frankfurt 1574.
2. CHAUDET. — L'Art de l'Essayeur. Paris, 1835.
3. E. A. SMITH. — The sampling and Assay of the precious metals. 2° éd. Ch. Griffin et Co Ltd London, 1947.
4. O. C. SHEPARD et W. F. DIETRICH. — Fire Assaying. Mc Graw-Hill Book Co ; Inc. New-York London, 1940.
5. E. E. BUGBEE. — Textbook of Fire Assaying. 3° éd. John Wiley et Sons, Inc. New-York.
6. FULTON-SHARWOOD. — A. manual of fire Assaying. 3° éd. Mc Graw-Hill Book Co ; Inc. New-York, 1929.
7. J. V. N. DORR, F. L. BOSQUI. — Cyanadation and Concentration of gold and silver ores. 2° éd. Mc Graw-Hill Book Co ; Inc. New-York-Toronto London, 1950.
8. ROSE-NEWMAN. — Metallurgy of gold. Griffin Co, 1937.
9. D. N. LIDDEL. — Handbook of Non-Ferrous Metallurgy. 2° éd. Mc Graw-Hill Book Co, 1948.

PERIODIQUES

- 9 bis. AMERICAN CYANAMID COMPANY. — Chemistry of Cyanadation. Mineral Dressing Notes n° 17 (fév. 50).
10. Arthur WIESTER. — On the gold content of sea water. Min. Sci., 1907 ; 19 668-674.
11. J. SHARWOOD-BERKELEY. — Precipitating metals from Cyanide solutions. Brevet 832, 880 Cal. U. S. A.
12. N. DEGOUTIN N. — Paris. Bull. Sol. Ind. Min. 5 1167-1311.
13. C. P. RICHMOND. — Electrolytic Precipitation of Cyanide solutions. Ind. Min. J., 1907, 38 512-14.
14. KLUT. — The recovery of gold silver et platinum residues. Pharm. Ztg, 1907, 52 168 ; C. A. 1-1673.
15. Emile ROSE. — Note on the equilibrium $2 \text{Au}^0 + \text{Au}^{+++} = 3 \text{Au}^+$. Dantzig Z. Elektrochem. 1908 ; 14 85-6 C. A. 2-1388.
16. C. H. FELTON-ANDERSON. — (Coupellation) West Chem Met. 4 31-54.

17. W. H. BARTON. — Assay scheme for Cyanide Solutions. *West Met. Chem.* 4 67-8 (1908).
18. Robert de LUCE. — Wet gold Assay. *Mining Sci. Press* 100 895 (1911).
19. P. de WELDE. — (Charbon activé). *J. Chem. Met. Soc. South Africa* (1909).
20. W. H. SEAMON. — Methods for Assaying in Cyanide plants. *Westerb Chem. Metal.* 5 290-3 (1909).
21. S. BRUSSOW. — (Charbon activé). *Z. Chem. Ind. Colloid.* 5 137-8, 27A³.
22. A. DEL MAR. — Methods for Assaying in Cyanide plants. *Eng. Min. J.* 88 1180 (1910).
23. F. P. DEWEY. — Solubility of gold in NO^3H . *J. Am. Chem. Soc.* 32 318 (1910).
24. ARMANI-BARBONI. — (Colorimetric CHO). *Z. Chem. ind. Colloid.* 6 290-2.
25. E. BENTEL. — (Action du Fe (CN) 6K4). *Monatsh* 31 883-90 C. A. 5-434⁷ (1911).
26. L. ROSSLER. — (Precipitation avec H_2H_2). *Z. Anal. Chem.* 49 739-40 (1911), C. A. 5-439⁸.
27. J. E. CLENNEL, TORRES. — Cyanide solution tests at the Creston-Colo-rado. *Mining Sci.* 62 229-30 (1911).
28. W. BELTEL. — Estimating gold in Cyanide solution. *Mining World* 33 102 (1911).
29. T. P. HOLT. — Assay of gold. *Silver Cyanide Solutions. Mining Sci Press* 100 863 (1911).
30. C. CRICHTON. — Assay of gold solutions. *Eng Mining J.* 92 980-1 (1912).
31. H. A. MEGRAW. — Precipitation of gold and Silver in cyaniding. — *Mining Eng. World* 35 685-7 (1912).
32. S. BLACKMORE. — The facts about gold, silver and iodine in sea water. *Can Mag* 41 3-8.
33. W. BETTLE. — Determination of Au and Ag in Cyanide solution. *Mining Eng World* 36 774.
34. Victor LENNER. — Contribution to the Chemistry of gold. *J. Am. Chem. Soc.* 35 546-52 (1913).
35. L. COHEN. — Some interesting experiments in cyanidation. *Mining Eng. World* 39 933-4.
36. CLEVENGER. — Estimation of Au, Ag and Pt by fire assay. *Mining Sci. Press* 108 614-5 (1914).
37. H. A. MEGRAW. — Precipitation from cyanide solution. *Eng. Mining J* 97 1232-8 (1914).
38. W. C. BLACK. — A rapid method for washing gold beads. *Eng. Mining J.* 98 1141-2 (1914).
39. L. W. BAHNEY. — The determination of Au and Ag in cyanide solutions. *Am. Inst. Mining Eng.*, 1915.
40. A. M. SMOOT. — Determination of Pt, Pd and gold. *Eng. Mining J.*, 99 700 (1915).
41. C. E. ROODHAUSE. — Assay of cyanide solutions. *Mining Sci. Press*, 110 760 (1915).
42. D. M. LEVY, M. JONES. — Assay of gold bearing cyanide solutions. *Inst. Min. and Met. Bull.* 128.
43. HARWOOD. — A rue governing cupellation losses. *Bull. Am. Ins. Mining Eng.*, 1915.
44. ANON. — Assay of cyanide solutions. *Eng. Mining J.* 100 521-2 (1915).
45. M. L. E. BAUDIN. — (Eaux de mer). *Brevet français* 481-495, déc. 8-1916.
46. H. R. EDMANDS. — (Charbon activé). *Bull. Inst. Mining Met.* 161 (1918).

47. HELLMULH-KOCH. — (Charbon activé. Eaux de mer). J. Chem. Soc. 114 II-186 (1918).
48. H. A. WITHE. — The solubility of gold in cyanide solutions. J. Chem. Met. Soc. South Africa 20 1-8 (1919).
49. R. LEPOE. — Precipitation efficiency of zinc dust in cyanide solutions. Trans. Am. Inst. Mining Eng. 7 1061-5 (1925).
50. F. HABER. — L'or dans les eaux de mer. Z. Angew. Chem. 40 303-14 (1927).
51. F. HABER. — Zeitschrift der Gessellschaft fur Endjunde. Ergänzungsheft III (1928).
52. MATACHI, YASUDA. — The estimaiton of gold and silver in sea water. Bull. Chem. Soc. Japan 2 321-3 (1927).
53. MATAICHI, YASUDA. — Bull. Chem. Soc. Japan 3 113-8 (1928) (C. A. 22-31205).
54. H. BARDT. — Precious metal from sea waters. Brevet brit. 294-665 (29-7-1927).
55. A. GLAZUNOV. — (L'or dans l'eau de mer). Chimie et Industrie, n° spécial 426-7 (20-6-1926).
56. A. GLAZUNOV. — Extraction of Au from sea waters. Chem. Listy 23 188-93, 215-22 ; C. A. 23-4656.
57. B. CERNIK. — (Extraction de l'or d'eau de mer). Brevet allemand : 490.207 (29-6-1926).
58. J. W. DIXON. — New Method of assay for gold in cyanide solutions. Eng. Mining J. 129 309 (1930).
59. E. T. ELLIS. — Fine Chemincals as precious metals precipitants. Metal Ind. (London) 38 (1931).
60. W. R. DODGE. — The Hollinger Assay Office. Can. Mining Met. Bull. 225 115-22 (1931).
61. J. L. BYERS. — Surface Effects on Assay beads caused by metals of The Platinum Group. Am. Inst. Mining Met. Engrs (février 1932).
62. G. O. RAMSAY. — The Action of Cyanide on Gold. Chem. Eng. Mining Rev. 24 236-7 (1933).
63. A. GUREVICH. — L'or dans l'eau de mer. Chimie et Industrie 29 284 (1933).
64. Barski SWAINSON. — Dissolution of Gold and Silver in cyanide sol. Trans. A. I. M. M. E. 112 680-7 (1934).
65. WORLEY ROBINS. — Action of CNK sol. on colloïdal gold. Trans. Faraday Soc. 29 164-70 (1933).
66. WORLEY ROBINS. — Chemistry of Cyanidation. Am. Cyanamid Co Tech. paper 21.
67. G. CLAUDE. — Gold in Sea Water. Compt. rend. 1885 (1936) C. A. 30-5843°.
68. A. FRASER. — Assaying Cyanide Sol. Chem. Eng. Mining. Rev. 28 312-13 (1936).
69. J. JAENICKE. — (Eaux de Mer. Travaux de F. HABER). Naturwissenschaften 32 (1935).
70. A. WOGRINZ. — (Méthode de Chiddey). Z. Anal. Chem. 108 266-7 (1937).
71. J. F. KING, S. E. WOLFE. — (Cl₂Cu₂ comme précipitant de l'or). Can. Mining J. 38 6-8 (1938).
72. ABIEL-GARTRELL. — Sea Water for Cyanidation. Chem. Eng. Mining Rev. 31 51 (1938).
73. A. W. FAHRENWALD, J. NEWTON. — (Gold solution rate in cyanide). Eng. Mining J. 140 44-47 (1939).

74. J. SEATH, F. E. BEAMISH. — (Séparation des métaux avec NO_3H). Ind. Eng. ; Chem. Anal. Ed. 10 639-41 (1938).
 75. W. E. CALDWELL. — Gold content of Sea Water. J. Chem. Educ. 15 507-10 (1938).
 76. M. BAKUNIN, V. SOLLAZZO. — (Electrolyse et coupellation). Ann. Chem. Applicata 30 127-32 (1940).
 77. P. CHATELAIN. — (Précision sur les déterminations d'or). Bull. Soc. Franç. minérale 63 78-86 (1940).
 78. W. STACK. — Gold from Sea Water. Helv. Chim. Acta 26 424-41 (1943).
 79. G. SOUCH. — (Or, eaux de mer). Chim. Ind. Agr. Biol. 18 22 (1942).
 80. M. B. SCOTT. — Assaying Gold Solutions. Can. Mining J. 68 405 (1947).
 81. P. F. THOMPSON. — The dissolution of Gold in Cyanide Solutions. Trans. Electrochem. Soc. 91 (1947).
 82. W. HUTCHINGS. — (Zn, Al comme précipitants). Can. Mining J. 70, n° 10 (1949).
 83. M. KAMEDA. — (Dissolution de l'or dans des solutions cyanurées). Bull. Research Inst. Mineral Dressing Metall. 3 16-28 (1944).
 84. M. KAMEDA. — (Dissolution de l'or dans des solutions cyanurées). C. A. 45 : 4615 h 5583c ; 46 : 1402a.
 85. K. B. KRAUSKOPF. — Solubility of Gold. Econ. Geol. 46 (1951).
 86. VAL KUDRYCH. — Solution of Gold in cyanide Solutions. Univ. Microfilms, Pub., n° 8704.
 87. G. L. PUTNAM. — The Gold Content of Sea Water. J. Chem. Educ. 30 576 (1953).
 88. F. H. BURSTALL. — Recovery of Gold from Cyanide Solutions. Brev. Brit. : 727.582 (6-4-1955) ; Brevet U. S. A. : 2. 753.258 (3-7-1956).
-

SIXIÈME PARTIE

APPENDICE

TECHNIQUES DÉTAILLÉES POUR LA RÉCUPÉRATION ET L'ESTIMATION DE L'OR PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES BASÉES SUR LA MÉTHODE CHIDDEY

I. — MÉTHODE DIRECTE

A) Volumes jusqu'à 5 litres.

1. Introduction.

L'opérateur doit être en mesure de faire son choix pour savoir quelle technique est la plus appropriée pour la solution à analyser. On peut effectuer un essai préliminaire en vue de ce choix. Cet essai consiste à appliquer sur environ 500 cc la technique que nous mentionnons pour les solutions idéales, mais sans devoir prendre tout le temps indiqué, car on veut seulement voir si une éponge peut être facilement formée dans le milieu, si elle ne se désintègre pas en bouillant et constater les phénomènes qui se produisent dès l'addition des réactifs.

2. Solutions idéales :

Par solutions idéales, on entend certaines solutions cyanurées standards ou des solutions cyanurées obtenues par lessivage d'un minerai, qui permettent une application directe de la méthode (connu par l'essai préliminaire).

Technique : a1) On met à bouillir la solution dans un bécher de dimensions appropriées au volume employé (remarque 1 p. 109) ; à l'ébullition, on ajoute 20-30 cc d'une solution saturée d'acétate de Pb (voir remarque N° 11, p. 110) pour des volumes ne dépassant pas le litre et environ 40 cc (ou plus) pour des volumes de 5 litres. On mélange le tout quelques instants avec une baguette d'extrémité aplatie et on ajoute ensuite 3 g de Zn en poudre (particules inférieures à — moins 100 mesh —, si pos-

sible) (voir remarque N° 11, p. 110) pour des volumes d'un litre et environ 5 g, pour des volumes de 5 litres. On agite le tout avec la baguette, l'éponge se forme et on laisse bouillir une demi-heure pour des volumes ne dépassant pas un litre et jusqu'à deux heures pour des volumes de cinq litres. Ensuite on supprime la source de chaleur et on ajoute de l'acide chlorhydrique en modifiant la technique selon le volume employé.

b1) *Pour des volumes qui ne dépassent pas 1 litre, on ajoute environ 25-30 cc d'acide chlorhydrique* (voir remarques 2 et 3, p. 109) et on maintient le tout sur une plaque chaude, sans bouillir. Il convient, en cas de diminution appréciable du volume par volatilisation, de compléter avec de l'eau distillée.

b2) *Pour des volumes supérieurs à 1 litre, on ajoute un peu d'acide concentré en interrompant l'ébullition* (voir p. 109, N° 2 et 3), en quantité suffisante pour éclaircir la solution et inspecter soigneusement l'ensemble ; ensuite, soit par décantation (voir remarque N° 4, p. 109), soit avec une cuiller appropriée, on sépare l'éponge du milieu. (Nous recommandons la décantation et par prudence on peut recueillir la solution dans un autre bécber pour mieux examiner les pertes éventuelles). On glisse l'éponge sans la toucher le long des parois du grand bécber dans un bécber maximum d'un litre ; si par hasard cette opération brise l'éponge, l'opérateur ne doit pas s'inquiéter (voir remarque N° 5 p. 117) ; on rince plusieurs fois le grand bécber avec de l'eau distillée et ces eaux sont versées dans le petit bécber ; on ajoute ensuite de l'eau distillée pour compléter un volume ne dépassant pas 1 litre (et d'au moins 500 cc), ainsi que 40 cc environ d'acide chlorhydrique concentré ; le tout est mis à chauffer sans atteindre l'ébullition.

Nous avons maintenant un cas commun, indépendant du volume initial.

c) Le tout est laissé jusqu'à dissolution complète du Zn (voir p. 109, remarques 6 et 7) ; on ajoute parfois vers la fin 5 cc d'acide afin de s'assurer une complète dissolution. Il est toujours possible, dans ces cas de modeler l'éponge dans la solution (après la dissolution du Zn) avec la baguette, afin d'aplatir certaines saillies qui pourraient s'échapper ou de réunir certains fragments spongieux séparés (très rares dans ce cas) car l'éponge est molle et très élastique. En comprimant légèrement l'éponge avec la baguette on peut facilement balayer le fond du bécber et ramasser ainsi certaines particules (voir p. 109, remarques N° 8). Si l'éponge flotte, il convient de refroidir un peu, celle-ci finira par plonger d'elle-même ou en la comprimant un peu avec la baguette. Dès que l'éponge est au fond du bécber, l'examen terminé et l'éponge sans pointes ou filaments saillants, la solution est décantée dans un autre bécber, l'éponge est rincée plusieurs fois (doucement) avec de l'eau distillée et ces eaux sont ajoutées aux eaux acides ; on examine de nouveau les eaux de décantation avec les eaux de lavage. Ensuite, en la glissant le long des parois, on recueille l'éponge sur la paume de la main en maintenant celle-ci sur le bécber où se trouvent les eaux décantées ; à l'aide de l'autre main, on comprime symétriquement l'éponge afin de lui donner l'aspect d'une boule ; on continue avec plus de force jusqu'à ne plus rien exprimer ; cette opération est faite sur le

bécher. Puis, on procède à l'inspection des doigts (une bonne éponge ne laisse pas de trace sur les doigts) ; on met cette éponge à sécher sans dépasser les 100°C (voir remarque N° 9, p. 109), on la pèse ensuite et on choisit une coupelle de poids supérieur pour effectuer la coupellation (voir plus bas, p. 110).

3. Solutions cyanurées de lessivage, eaux de source, eaux de mer, saumure, etc...

Les étapes suivantes n'incluent pas les solutions cyanurées de lessivage (pour ce cas, commencer à partir de 3d inclus).

3a. Mesurer grossièrement le pH.

3b. Neutraliser avec du CaO solide ou en solution ou avec une solution plus ou moins concentrée de NaOH ou KOH (pas d'ammoniaque) en employant de la phénolphthaléine comme indicateur jusqu'à ce que la couleur rose soit constante. On doit éviter des excès d'alcalin.

La formation de précipités blancs ou différents ne doit pas préoccuper l'opérateur.

3c. On ajoute du cyanure solide ou en solution concentrée afin de transformer le tout en une solution de 0,5 CNNa g/l ou 0,663 g de CNK/l (voir remarque 10, p. 110), on mélange avec la baguette dont l'extrémité est aplatie.

3d. Le tout est mis à bouillir (voir remarque N° 1, p. 109), ensuite les réactifs sont ajoutés l'un après l'autre de la manière décrite plus haut, en proportion du volume de solution. De nouveau, la formation éventuelle d'un précipité blanc (abondant et persistant ou non) ne doit pas préoccuper l'opérateur. Des quantités plus élevées d'acétate de Pb ne sont pas nuisibles.

3e. Dès que le Zn est ajouté, faire les observations suivantes, pendant que la solution bout : (1/2 h. pour les volumes d'un litre et 2 h. pour les volumes de 5 litres).

i. — de petites éponges individuelles tendent à s'agglomérer lentement pendant l'ébullition en une grande masse spongieuse pouvant ou non se remuer ou flotter dans le milieu. On peut souvent aider à produire ce phénomène en agitant avec la baguette sans toucher brusquement l'éponge. On peut observer la présence d'un précipité blanc qui peut disparaître ou s'atténuer.

ii. — de petites éponges individuelles se forment qui n'ont pas tendance à s'agglomérer en une masse, même avec l'aide de la baguette, ces éponges remuent pendant toute l'ébullition en présence d'une suspension blanche.

iii. — pas d'éponge visible ou bien quelques fragments spongieux dans une suspension noire et blanche de sels divers de Zn et Pb réduit.

3f. Quelle que soit l'observation que l'on peut faire, on laisse bouillir tout le temps nécessaire selon le volume de solution employé (voir plus haut). Ensuite on ajoute un peu d'acide ClH concentré (voir remarque

N° 3, p. 109) en quantité suffisante, mais il faut éviter un grand excès. On fait les remarques suivantes :

j. — la solution s'éclaircit rapidement laissant une seule éponge d'aspect satisfaisant ou encore plusieurs petites éponges bien formées ; des éponges peuvent se remuer, se joindre, collecter certaines particules. Il est possible d'aider à produire ce phénomène grâce à la baguette ou par l'ébullition elle-même.

jj. — on n'obtient pas une ou plusieurs éponges satisfaisantes mais un fin précipité noir, résultat de la désintégration éventuelle des éponges.

3g. (a) dans le cas où l'on a observé 3f-j. on procède exactement comme décrit plus haut, c'est-à-dire par décantation selon les indications qui suivent à partir de b et c, p. 104. Pour des volumes d'un litre, on peut effectuer la dissolution totale du Zn dans la solution originale, mais ceci n'est pas recommandé. L'éponge peut se désintégrer si elle reste trop longtemps en contact avec son eau mère. En général, l'essai préliminaire a dû déjà fournir l'information.

De plus, il n'est pas recommandé de maintenir sans besoin l'éponge dans une solution originale acidifiée, la décantation doit être effectuée le plus vite possible, dès que la solution est éclaircie, l'éponge formée et l'inspeccion satisfaisante.

(b) la raison du phénomène 3f-jj peut résider dans une trop grande concentration en sels, la présence d'oxydants et principalement des nitrates qui avec l'acide ClH produisent de l'acide nitrique qui désintègre l'éponge. Dans ce cas la présence d'oxydants doit être déterminée qualitativement, puis ceux-ci doivent être éliminés ou réduits. On peut détruire les nitrates en rendant d'abord la solution acide puis par ébullition ou avec un réducteur (bisulfite). Le tout est ensuite retransformé en une solution cyanurée comme indiqué dans 3a-3b et 3c. Un autre moyen très facile est de décantier le plus vite possible dès que la solution est éclaircie en ajoutant de l'acide ; un temps court ne parvient pas à désintégrer l'éponge (10 minutes suffisent sans danger). Des résultats expérimentaux confirment ceci du point de vue technique et en ce qui concerne la récupération. Quand il n'y a pas eu de formation d'éponge, la destruction des oxydants est indispensable. En cas d'absence des nitrates ou autres oxydants la principale cause de ce phénomène peut être une haute concentration en sels et dans ce cas la solution peut être diluée même exagérément en employant, si le nouveau volume total dépasse les 5 litres, la technique pour de grands volumes (voir I.B.) ou la méthode des éponges préalablement préparées (voir II.A.).

4. Solutions diverses différentes des N°s 2 et 3.

Presque toutes les solutions qui pourraient être facilement alcalinisées et cyanurées sans présenter d'abondants précipités de métaux lourds peuvent être analysées (comme décrit dans 3), en prenant en considération la destruction et l'élimination des oxydants (comme décrit dans 3g - pour les nitrates). Le Br₂ est facilement éliminé par un courant d'air jusqu'à ce que la couleur caractéristique disparaisse. Dans le cas de haute concentra-

tion, les sels, soit déjà présents dans la solution, soit par addition de substances réductrices, peuvent facilement être éliminés avec dilution, puisque le pouvoir de récupération ne dépend pas trop du volume.

Dans ce cas, il peut parfois arriver que l'éponge doive être filtrée. (Parmi ces solutions, mentionnons des solutions d'eau régale, solutions synthétiques diverses, etc...).

B) Volume supérieur à 5 litres.

Le volume est divisé en fractions, chacune ne dépassant pas 5 litres et, selon le cas et le genre de solution, la méthode adéquate est appliquée de manière identique et en même temps, permettant ainsi d'obtenir un nombre d'éponges égal au nombre des fractions. Il est également recommandé d'effectuer la dissolution du Zn séparément pour chaque éponge et on déconseille de les comprimer toutes ensemble pour obtenir une seule boule ; il est plus facile de traiter chaque éponge indépendamment. Dès que ces éponges ont été séchées, elles sont toutes placées dans le même têt de scorification (scorificateur) de dimensions appropriées et on scorifie pour obtenir un bouton de Pb commun qui peut être ensuite coupellé.

La quantité des fractions est, du point de vue théorique, illimitée et dépend des conditions de travail. Pour un grand nombre d'éponges, plusieurs scorifications peuvent être nécessaires afin d'obtenir un bouton Pb ayant le poids et les dimensions appropriées à la coupelle (voir remarque N° 12, p. 110).

II. — MÉTHODES VARIÉES ET TOURS DE MAIN

A) Méthode des éponges préalablement préparées.

Introduction.

Les quantités de réactifs sont les mêmes qu'emploie la méthode directe et dépendent du volume. Cette méthode peut toujours être employée au lieu de la méthode directe, mais spécialement pour les cas I./3e-iii et 3f-j.

Nous sommes d'avis que lorsque la méthode directe peut être employée, elle est préférable.

Procédé général.

Des éponges contenant du Zn sont préparées exactement comme décrit I.A-2. — Solutions idéales, pour des volumes ne dépassant pas 1 litre, — employant la solution idéale de cyanure sans ajouter d'or, ni d'acide. Il n'est pas nécessaire de laisser bouillir 1/2 h., quand l'éponge est formée : 5-10 minutes suffisent dès l'addition des réactifs. L'éponge est prête à être employée de la manière suivante. Les solutions à analyser sont préparées

selon le cas comme expliqué dans I.A-3a, 3b, 3c, et mises à bouillir. A ce moment les éponges de Pb-Zn (qui peuvent être préparées en même temps) sont introduites, soit directement versées avec leur solution mère, soit en décantant d'abord la solution mère et en glissant le long de la paroi l'éponge directement dans la solution à analyser et troisièmement en modelant avec la main l'éponge, pour lui donner une forme plus consistance (mais sans la comprimer de trop). Nous recommandons spécialement la deuxième manière. Dès cet instant on continue la technique exactement comme dans I.A.3, à partir de 3f, seulement en augmentant le temps de contact avant l'addition d'acide, une heure pour des volumes jusqu'à un litre et environ 3 heures pour des volumes de 5 litres. Si les éponges se brisent, l'opérateur ne doit pas s'en préoccuper car, dès que les éponges sont introduites, on se trouve dans l'étape 3f de la page 105. La rupture d'une éponge, quelle qu'en soit l'origine, ne doit pas être confondue avec une désintégration. Elle peut être mécanique ou accidentelle tandis que la désintégration est un phénomène d'origine physique et chimique.

Si l'on craint que la moindre présence d'acide puisse désintégrer l'éponge, soit par une expérience préliminaire, soit pour d'autres raisons, on peut la séparer avant d'ajouter de l'acide, mais pour cela il faut que l'on soit sûr qu'il ne reste pas de fragments dans la solution trouble. Dans le pire des cas, on peut filtrer cette éponge de Zn et Pb et effectuer la dissolution acide séparément. En général, si la solution mère ne contient pas d'oxydants, il n'y a aucun danger de désintégration par addition d'acide pour éclaircir, mais on recommande de décanter au plus vite.

Le principe employé pour des grands volumes est le même dans ce cas.

Certaines éponges antérieurement préparées peuvent être conservées sous eau plusieurs jours avant leur emploi, mais nous recommandons de laisser leur forme originale ; certains fragments peuvent parfois s'en détacher, mais ceci n'a aucune importance et l'éponge avec fragments peut être jetée directement (si les fragments ne représentent pas de grandes quantités d'éponge, on peut s'abstenir de les ajouter) (cf. remarques générales, p. 109).

B) Méthode par différence de poids.

Dans le cas où l'on croit récupérer des quantités d'or trop petites pour pouvoir les manipuler facilement après la coupellation, on peut enfoncer dans l'éponge déjà libre de Zn, avant de comprimer, un bouton de poids connu d'or ou un morceau de fil d'or pur pesé. Cette opération est faite très facilement ; le bouton d'or est contenu dans un creuset de porcelaine, on pratique avec le doigt à la surface de l'éponge une concavité assez profonde dans laquelle on jette directement le bouton d'or qui s'y colle. Puis, on referme légèrement la concavité en pressant les côtés de l'éponge et on continue normalement. Ce bouton peut être obtenu dans des conditions standards dans la solution cyanurée idéale, en ajoutant une quantité connue d'or d'une solution d'un composé aurique, avec application directe de la méthode ; le bouton d'or est pesé après coupellation.

Quand l'or à récupérer est supposé être moins de 10 gam., il ne convient

pas d'employer des boutons supérieurs à 50 gammas. L'opérateur doit juger selon la quantité qu'il pense obtenir.

Le résultat est calculé par différence de poids après la coupellation. Un petit stock de boutons peut facilement être préparé (voir remarques générales, ci-après).

III. — REMARQUES GÉNÉRALES ANNEXES

1) Il convient toujours de couvrir le bécher avec un verre de montre et de travailler sous une hotte.

2) L'acide ClH doit être pur, libre d'oxydants ou de traces d'acide nitrique.

3) Il convient d'ajouter l'acide le long de la baguette, car de la poudre de Zn et de Pb réduit se colle facilement sur elle ; avec de l'acide ces particules se décollent de la baguette et adhèrent sans difficulté à l'éponge ; il faut faire la même considération en ce qui concerne les parois internes du bécher, non recouvertes de solution.

4) La décantation peut être assurée en appuyant légèrement l'éponge avec la baguette d'extrémité aplatie ; on évite ainsi qu'elle s'échappe avec la solution.

5) a) Les éponges brisées accidentellement ne présentent aucun problème à condition que ceci ait lieu dans la solution ; l'acide aide à réunir ces particules, par elles-mêmes ou avec l'aide de la baguette.

b) Si une éponge enlevée du milieu a perdu quelques fragments ou si quelques particules sont restées dans la solution, il faut l'introduire de nouveau dans la solution acide dont elle fut enlevée et joindre ces particules en balayant l'éponge sur le fond du bécher avec la baguette.

6) On ne peut fixer exactement le temps nécessaire à la dissolution du Zn ; en général, pour les quantités employées, 2-3 heures peuvent suffire si le tout est maintenu chaud ; (nous avons généralement organisé notre travail pour faire ces dissolutions vers la fin de la journée et retrouver le zinc dissous le lendemain).

7) La dissolution est considérée comme achevée quand on n'observe plus de courant ou d'effervescence, caractéristique d'hydrogène, sortant de quelque point ou pore de l'éponge, quand on ajoute un peu d'acide et que l'on chauffe. Il ne faut pas confondre ceci avec des bulles d'air qui sont beaucoup plus grandes et qui s'échappent en désordre.

8) Quand l'éponge est libre de Zn et se trouve uniquement dans une solution acide de Cl_2Zn (provenant de la dissolution du Zn), les quelques points noirs qui ne veulent pas se coller à l'éponge ne sont ni du Zn ni du Pb mais des déchets externes (ceci a été prouvé).

9) Une fois les éponges sèches, on peut parfois observer des taches jaunes qui sont dues à la formation de litharge ; ceci n'a aucune importance et la coupellation peut être poursuivie directement.

10) La concentration de la solution cyanurée n'est pas très importante ; les quantités que nous avons utilisées sont les mêmes que celles que nous avons généralement employées pour nos cyanurations ; la méthode est bonne pour des concentrations variées de cyanure, mais il ne faut pas exagérer car le Zn se dissout également et donne des complexes cyanurés.

11) Les réactifs doivent toujours subir une expérience à blanc, c'est-à-dire être essayés pour constater s'ils ne laissent pas des traces de certains métaux (généralement de l'argent) sur la coupelle.

Pour cela on produit une éponge, en employant les mêmes quantités de réactifs, sans introduire des métaux précieux ; la technique est identique à celle que nous décrivons dans I.A. 2a-2b-2c. Si l'on obtient des traces, on peut les prendre en considération pour effectuer les calculs.

Cette expérience est faite une fois seulement quand une nouvelle bouteille contenant des réactifs va être employée.

12) On doit également effectuer une expérience à blanc, en employant le même nombre d'éponges, obtenues avec la même quantité de réactifs, mais dans une solution idéale dont le volume ne dépasse pas le litre ; elles sont également scorifiées, etc...

Il peut arriver que les traces d'impuretés d'une éponge ne soient pas perceptibles sur la coupelle et au microscope. Mais quand il s'agit de plusieurs éponges réunies, la somme des traces peut devenir visible (voir également remarque antérieure N° 11).

IV. — SCORIFICATION COUPELLATION ET SÉPARATION DES MÉTAUX

Ces opérations furent plus ou moins effectuées suivant les indications des livres classiques d'essaiage, nous ajouterons seulement ici certains détails en rapport plus étroit avec nos méthodes.

a) *Scorification* : On procède, dans notre cas, à cette opération surtout pour diminuer la masse de Pb et pour joindre plusieurs éponges. Nous l'employons aussi parfois pour purifier des boutons de Pb et l'opérateur doit apprécier le genre et la quantité d'impuretés selon l'intensité de la couleur de la gangue obtenue dans la scorification. Nous recommandons de toujours briser le têt (scorificatoire) refroidi pour séparer le Pb de la gangue et de ne pas faire cette opération par décantation de la gangue à l'état de fusion. Pour le cas où l'on voudrait ajouter du Pb et étant donnée la présence éventuelle de traces d'Ag dans les feuilles de Pb, nous recommandons d'ajouter des éponges spécialement préparées et libres de Zn.

b) *Coupeilation* : Le poids de l'éponge et surtout la relation entre la surface active de la coupelle et la surface de contact éponge-coupelle, sont des facteurs auxquels il faut attacher de l'importance afin d'éviter des pertes techniques par débordement de la litharge fondante. Si l'on place une éponge sur une coupelle, on observe au début une « transpiration », les gouttes Pb fondant, coulent le long de l'éponge pour se

déposer au fond de la coupelle, de là l'importance des relations de surface. Il convient de bien sécher l'éponge avant de coupeller pour éviter des projections éventuelles. Il est également important que l'éponge soit libre de Zn, car celui-ci brûle sous forme d'étincelles.

Pour ôter un bouton de la coupelle, il existe différentes techniques, en employant des pinces spéciales ; quand il s'agit de boutons minuscules, on peut enlever le bouton à l'aide d'une aiguille, en prenant soin qu'il ne saute pas. On travaille généralement sur un grand papier blanc où l'on peut retrouver le bouton, avec ou sans l'aide d'une loupe. Une légère pression avec un doigt sur le bouton lui permet d'adhérer et une simple friction (en tournant) sur le papier permet d'éliminer des particules de coupelle et de litharge collées. Quand les dimensions du bouton le permettent (même 20 gammas), il est possible de tenir ce bouton avec une pince et d'en nettoyer la surface avec une aiguille ou une petite brosse métallique. Le bouton est ensuite introduit dans un creuset, mais, comme il a tendance à rester collé au doigt, soit à la pince, on peut facilement le faire tomber dans le fond du creuset, à l'aide d'une spatule, en donnant un petit coup sec.

c) *Séparation des métaux entre eux* : Quand on veut obtenir un rapport Au/Ag afin de rendre la séparation plus complète, on peut ajouter cet argent de trois manières différentes :

1. — Une quantité de $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ dans la solution avant de récupérer.

2. — Le bouton original après la coupellation est fondu avec une quantité pesée d'Ag métallique (fil d'Ag pur) sur du borax soit avec l'aide d'une baguette de magnésie, soit dans un creuset.

3. — En introduisant dans l'éponge déjà libre de Zn, mais non comprimée encore, une quantité connue d'Ag.

Nous préférons les formes 2 et 3, si toutefois la première est plus comode, elle ne peut pas toujours nous donner pleine sûreté, à moins que nous puissions assurer que la récupération de l'Ag soit complète dans le milieu analysé.

La technique n° 2 est effectuée comme suit : le bouton, ôté de la coupelle est placé dans un creuset en même temps que l'Ag, une baguette de magnésie est introduite dans du borax pulvérisé et déshydraté et cette extrémité est chauffée, en tournant la baguette dans la flamme d'un Meker ou dans une flamme plus oxydante encore. Dès que le borax acquiert l'aspect d'une masse vitreuse, toujours sans laisser refroidir l'extrémité de la baguette, on appuie celle-ci sur les deux boutons métalliques qui s'y collent facilement. Ensuite cette extrémité est de nouveau placée dans la flamme tout en tournant jusqu'à ce que les métaux se fusionnent en un seul bouton. Ceci peut être facilement observé (parfois à l'aide d'une loupe). Dès que l'opération est achevée, on laisse refroidir la baguette que l'on introduit ensuite dans une éprouvette contenant de l'eau distillée, acidulée ou non et bouillante, pour ramollir la masse vitreuse de borax, jusqu'à ce que, après un certain temps, le bouton se détache de lui-même et puisse être séparé de l'eau et du borax en suspension, après plusieurs décantations. Le bouton est alors prêt pour la séparation chimique.

Le troisième procédé, que nous avons personnellement essayé, s'effectue

généralement quand l'éponge a été ôtée définitivement de la solution et se trouve sur la paume de la main. On pratique avec un doigt de l'autre main une petite concavité et on laisse tomber directement un morceau d'Ag. Ensuite l'éponge est comprimée comme d'habitude, en tâchant d'y enfermer l'Ag (ceci est très facile) ; la scorification et la coupellation qui suivent se chargent de fusionner intimement l'or et l'argent.

La technique N° 2 exige de l'expérience. La technique N° 3 pratiquement pas, mais elle est plus longue, quand on veut la faire de la même manière, c'est-à-dire après avoir obtenu déjà le bouton original. Pour l'appliquer directement, il faut savoir d'avance qu'il sera nécessaire d'ajouter de l'Ag. Dans ce cas, une opération est épargnée : la fusion.

La séparation est effectuée comme ci-après. Dans une éprouvette, une solution 1/3 ou plus diluée de NO_3H , pour l'analyse libre de chlorure est mise à chauffer. Dès le début de l'ébullition, le bouton-alliage Au/Ag (rapport maximum 1/3) est jeté directement et, quand l'effervescence est terminée, quelques gouttes d'acide sont de nouveau ajoutées pour s'assurer que la séparation est complète. Pendant la séparation, l'acide n'est pas bouilli, mais seulement maintenu chaud. Un résidu ou un point caractéristique est observable au fond de l'éprouvette. La solution acide est soigneusement décantée, le résidu acide (dans l'éprouvette) est rincé avec de l'eau distillée et, avant de décanter les eaux du dernier lavage, l'éprouvette est renversée sur un creuset où tombe le résidu ; l'eau contenue dans le creuset peut être partiellement éliminée par décantation et le reste par absorption avec un papier filtre. Ce creuset humide est mis à sécher (100°C) et ensuite recuit (environ 650°C). Le résidu acquiert alors son état métallique caractéristique.

Ce bouton métallique, ainsi obtenu, est prêt pour l'estimation finale de l'or.

Quand la quantité d'or est trop petite pour être facilement observée ou manipulée après la séparation, le résidu métallique éventuel (visible ou non) est alors laissé dans la solution acide (résidu d'or + solution NO_3H - NO_3Ag) et on applique à ce système une autre méthode, colorimétrique ou instrumentale, en dissolvant l'or.

V. — ESTIMATION DE L'OR

a) *Estimation microscopique* : Le bouton obtenu peut être observé au microscope, soit sur la coupelle même, soit sur un porte-objet (préférable pour plus d'exactitude). Cette observation peut informer grossièrement sur la pureté du bouton (cf. livre d'essayage). On doit mesurer le diamètre à partir du bord externe, car le bouton apparaît comme deux cercles concentriques : un cercle central, plus accentué et un cercle externe, plus pâle. En supposant que ce bouton soit sphérique, le poids peut être calculé.

On peut préparer une table donnant directement les poids en fonction du diamètre ; cette table peut être facilement élaborée, car le produit suivant est constant :

$1/6 \pi \times$ (dimensions en mm d'une division de l'échelle)³ $\times$ Poids spécifique Au = K.

Cette constante K, multipliée par le cube du nombre de divisions lues, nous donnera le poids de l'or.

Les lectures microscopiques donnent généralement une valeur inférieure, quand elles sont lues sur la coupelle : d'abord à cause de certains effets optiques, d'autre part, le bouton est généralement un ellipsoïde, debout sur l'extrémité de son axe majeur, ce qui nous fait lire le diamètre (l'axe) mineur. Parfois différents diamètres peuvent être lus, ce qui indique que la fin de la coupellation ne fut pas soignée, soit à cause d'un refroidissement trop brusque de la coupelle, soit qu'elle fut retirée trop tôt du four ; ceci ne veut pas dire qu'il y ait eu des pertes.

Si l'on veut mesurer les boutons obtenus après séparation acide, il faut leur donner une forme spérique. Ceci est fait en effectuant une fusion (Technique N° 2), sans ajouter d'Ag ; on peut encore employer la technique de fusion N° 3, c'est-à-dire, introduire ce bouton d'or dans une éponge libre de Zn, non comprimée encore et coupeller de nouveau.

En général, pour des boutons purs et quand il s'agit de très petites quantités, l'estimation au microscope est satisfaisante et pourrait même suffire ; de plus, cette observation permet d'indiquer à un opérateur expérimenté la présence d'impuretés et même parfois de les spécifier.

b) *Estimation par poids* : Les boutons peuvent être pesés en employant une microbalance. L'exactitude dépend surtout de la sensibilité de la balance et du fait que le bouton est ou non libre de particules adhérentes, provenant surtout de la coupelle. Pour peser de très petits boutons (moins de 5 gammas), il faut prendre de grandes précautions. Il convient d'aplatir le bouton avec des pinces avant de le peser.

c) *Estimation des boutons d'or par d'autres méthodes*. Le bouton métallique, obtenu par coupellation, soit d'or pur, soit d'alliage, soit d'or pur après une séparation chimique, peut être redissout dans un milieu adéquat (eau régale, cyanure, etc...) et permet ainsi d'obtenir une solution idéale sur laquelle on peut appliquer, sans difficultés et sans interférences, une méthode colorimétrique, instrumentale, etc... Ceci peut servir de preuve.

d) *Estimation graphique* : Elle est une estimation imprécise qui peut parfois donner une idée de la quantité d'or présente dans un bouton-alliage d'or et d'argent. Ceci est effectué de la manière suivante : le bouton-alliage est mesuré au microscope et son poids est calculé comme s'il était de l'or pur — poids fictif — (c'est-à-dire en employant le poids spécifique de l'or pour le calcul) ; ensuite, le bouton est pesé, nous donnant ce que nous appellerons le poids réel. On calcule le rapport poids réel, poids fictif. Une courbe, construite empiriquement avec pour abscisses les rapports et pour ordonnées les pourcentages en or, nous permet d'évaluer un bouton-alliage. Cette méthode est très utile et rapide, lorsqu'on veut se faire une idée approximative. L'erreur est augmentée quand la lecture microscopique n'est pas très exacte (quand le bouton est irrégulier) et oblige à préciser cette mesure. La courbe est construite soit empiriquement avec des boutons-alliage communs, soit calculée en considérant le volume du bouton-

alliage comme peu différent de la somme des volumes des deux métaux, examinés séparément.

VI. — SUGGESTIONS ET ORGANISATIONS

a) Il est toujours utile d'avoir en réserve une solution cyanurée alcaline de pourcentage désiré.

b) De même pour une solution d'acétate de Pb.

c) Un stock de petits paquets contenant de 3-5 g de Zn.

d) Des boutons d'or pesés, des morceaux de fil d'argent pesés, chacun conservé dans un creuset séparément.

e) Quelques éponges libres de Zn et de métaux précieux, légèrement modelées avec les mains sans comprimer et conservées sous eau distillée, peuvent également être utiles pour certaines scorifications ou alliages avec l'Ag.

f) Certaines éponges de Pb et Zn, libres de métaux précieux et gardées sous eau distillée en conservant pratiquement leur forme originale peuvent aussi être utiles, si l'on veut employer la méthode des éponges préalablement préparées. Cependant ces éponges ne doivent pas être trop âgées avant leur emploi (15 jours environ).

g) En travaillant en série et de façon continue, le programme de travail peut être organisé de telle manière que la dissolution du Zn dans l'acide s'effectue la nuit, en laissant les béciers sur une plaque chaude qui se refroidit lentement.

h) Selon les dimensions du four dont on dispose, on peut effectuer plusieurs coupellations simultanément ; de même pour les scorifications, mais ces dernières, afin d'épargner du temps peuvent être effectuées avant les coupellations, car la température requise pour le four doit être inférieure à celle que requiert la coupellation.

Un opérateur travaillant avec méthode doit prendre en considération qu'il faut à un bon four de coupellation classique, deux-trois heures environ pour atteindre la température requise ; il convient donc d'organiser son travail de manière à pouvoir employer ce temps.

VII. — CYANURATION

Exemple pratique (19.VI.55).

Nous avons choisi un exemple pratique du Journal du Laboratoire, qui est recopié intégralement ci-dessous :

CYANURATION DU GRAVIER D/2

Le minerai est broyé à la maille —100.

Demande de chaux :

50 g minerai + 0,355 g Cao + 250 cc H₂O ; agité pendant une heure ;

filtré ; 50 cc titrés après prélèvement, avec 11,6 cc SO_4H_2 0,1 N (facteur 1.022), c.a.d. :

$$11,6 \times 1.022 \times 0,002804 \times 5 = 0.165 \text{ g CaO en solution.}$$

$0,355 - 0,165 = 0,19 \text{ g CaO consommés par 50 g de minerai, soit } 3,8 \text{ g CaO/kg de minerai (probablement moins).}$

L'essai :

Minerai : 400 g ; solution/solides = 2,5 c.a.d., il faudra 1.000 cc de solution.

$$\text{Demande de chaux pour 400 g : } \frac{400 \times 3,8}{1.000} = 1,52 \text{ g CaO.}$$

CaO pour 1 litre de solution : (0,025 % CaO) : 0,25 g CaO.

CaO total : $1,52 \times 0,25 = 1,77 \text{ g. CaO ; utilisant une chaux de}$

$$70,93 \% \text{ de CaO : } \frac{1,77 \times 100}{70,93} = 2,5 \text{ g CaO (70,93 \% CaO).}$$

CNK : (0,0663 %) : 0,663 g CNK solide

H_2O : 1.000 cc.

*
**

(1) agitation commencée le 20-6-55, à 9 heures. Arrêt : 10 h. 10.

Echantillon prélevé : 25 cc.

(1) 1,15 NO_3Ag 0,1 N ($f=0,985$), donc 0,59 g/1 CNK.

(2) 4 cc SO_4H_2 0,1 N ($f=1,022$), donc 0,455 g/1 CaO.

Titrages parfaits, bonne sédimentation.

$$\text{CNK à ajouter : (sur 975 cc nous avons } \frac{975 \times 0,59}{1.000} = 0,575 \text{ g)}$$

donc : $0,663 - 0,575 = 0,088 \text{ g CNK.}$

CaO à ajouter : rien, il est en excès sur la concentration désirée

H_2O à ajouter : 25 cc.

*
**

(2) recommencée à 10 h. 50 — Arrêt : 12 h. 50.

25 cc prélevés :

(1) 1,06 cc NO_3AG 0,1 N ($f=0,985$), donc 0,545 g/1 CNK.

(2) 3,3 cc SO_4H_2 0,1 N ($f=1,022$), donc 0,375 g/1 CaO.

$$\text{CNK à ajouter : (sur 975 cc } \frac{975 \times 0,545}{1.000} = 0,532 \text{ g CNK}$$

donc : $0,663 - 0,532 = 0,131 \text{ g CNK.}$

CaO à ajouter : 0.

H_2O à ajouter : 25 cc.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'emploi des composés organolithiens en synthèse

Vu et approuvé :
A Paris, le 2 juin 1958
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH

